

SÉRIE A, N° 779  
N° D'ORDRE :  
805

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
(MENTION SCIENCES)

PAR

WLADYSLAW CHODKIEWICZ

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A LA SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ACÉ-  
TYLÉNIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST..... *Président.*

NORMANT ... } *Examineurs.*  
WILLEMART. }

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958



SÉRIE A, n° 779

N° D'ORDRE :

805

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
(MENTION SCIENCES)

PAR

**WLADYSLAW CHODKIEWICZ**

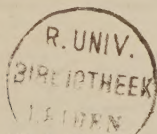
**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A LA SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ACÉ-  
TYLÉNIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

**Soutenues le 19 juin 1957 devant la Commission d'examen.**

MM. PRÉVOST..... *Président.*

NORMANT... } *Examineurs.*  
WILLEMART. }



**PARIS**

**MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS**

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... J. PÉNÈS

## PROFESSEURS

|                               |   |                                                   |                                      |   |                                            |
|-------------------------------|---|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------------|
| G. JULIA.....                 | I | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.         | JUNG.....                            | T | Pétrographie.                              |
| E. DARMOIS.....               | T | Enseignement de Physique.                         | HULLAT.....                          | T | Microscopie et diffraction électronique.   |
| FOCH.....                     | T | Mécanique physique et expérimentale.              | WIEMANN.....                         | T | Chimie organ. structurale.                 |
| PAUTRENIER.....               | T | Electrotechnique générale                         | JACQUINOT.....                       | T | Spectroscopie et Physique céleste.         |
| DE BROGLIE.....               | I | Théories physiques.                               | VASSY.....                           |   | Physique de l'atmosphère.                  |
| JOB.....                      | T | Chimie générale.                                  | DESTOUCHES.....                      |   | Théories physiques.                        |
| PRENANT.....                  | I | Anatomie et Histologie comparées.                 | M. PRUVOST.....                      | T | Géologie.                                  |
| GARNIER.....                  | T | Géométrie supérieure.                             | AMIEL.....                           | T | Chimie (P.C.B.).                           |
| PÉNÈS.....                    | T | Mécanique des fluides et applications.            | HOCART.....                          | I | Minéralogie.                               |
| LAUGIER.....                  | T | Physiologie générale.                             | J.-P. MATHIEU.....                   | T | Physique (P.C.B.).                         |
| M. CURIE.....                 | I | Physique (P.C.B.).                                | COUTEAUX.....                        | T | Biologie animale (P.C.B.).                 |
| RAUBABÉ.....                  | T | Géologie structurale et Géologie appliquée.       | MAY.....                             | T | Calcul différentiel et Calcul intégral.    |
| G. DARMOIS.....               | T | Calcul des probabilités et Physique mathématique. | CHOQUET.....                         |   | Biologie (P.C.B.).                         |
| JACQUES BOURCART.....         | T | Géographie physique et Géologie dynamique.        | FELDMANN.....                        | T | Physique (P.C.B.).                         |
| PLANTFOL.....                 | T | Botanique.                                        | GUINIER.....                         | T | Biologie (P.C.B.).                         |
| GRASSÉ.....                   | T | Evolution des êtres organisés.                    | JOST.....                            | T | Calcul des probabilités.                   |
| PRÉVOST.....                  | T | Chimie organique.                                 | FORTET.....                          | T | Méthodes mathématiques de la Physique.     |
| BOULOGNAND.....               | T | Application de l'analyse à la Géométrie.          | SCHWARTZ.....                        | T | Physiologie végétale.                      |
| CHAUDRON.....                 | T | Chimie appliquée.                                 | CHOUARD.....                         | T | Aviation                                   |
| WYART.....                    | T | Minéralogie.                                      | MALAVARD.....                        | T | Calcul différentiel.                       |
| FEISSIER.....                 | T | Zoologie.                                         | BIELOT.....                          | T | Chimie (P.C.B.).                           |
| MANGENOT.....                 | T | Biologie végétale.                                | NORMANT.....                         | T | Chimie (P.C.B.).                           |
| P. AUGER.....                 | T | Physique quantique et relativité.                 | BÉNAUD.....                          | T | Botanique (E.N.S.).                        |
| MONNIER.....                  | T | Physiol. des Fonctions.                           | BUVAT.....                           | T | Statistiques mathématiques.                |
| PIVETEAU.....                 | T | Géologie.                                         | DUGUÉ.....                           |   | Chimie (S.P.C.N.).                         |
| ROCARD.....                   | T | Physique (E.N.S.).                                | GELOSO.....                          | T | Psychophysiologie.                         |
| H. CARTAN.....                | T | Mathématiques (E.N.S.).                           | SOLLAIAC.....                        | T | Physiologie végétale.                      |
| LAFFITTE.....                 | T | Chimie générale.                                  | ULRICH.....                          | T | Optique théorique et appliquée.            |
| FAVARD.....                   | T | Mécanique générale                                | MARÉCHAL.....                        | T | Théories chimiques.                        |
| COULOMB.....                  | T | Physique du Globe.                                | KIRRMANN.....                        |   | Botanique.                                 |
| M <sup>lle</sup> COUSIN.....  | T | Biologie animale (P.C.B.).                        | CHADEFAUD.....                       |   | Physique (M.P.C.).                         |
| CHRÉTIEN.....                 | T | Chimie minérale.                                  | M <sup>lle</sup> LE BRETON.....      | T | Physiologie générale.                      |
| P. DRACH.....                 | T | Zoologie.                                         | SALEM.....                           | T | Mathématiques générales.                   |
| KASTLER.....                  | T | Physique.                                         | LELONG.....                          | T | Mathématiques générales.                   |
| EBRUSSI.....                  | T | Génétique.                                        | DEVILLERS.....                       |   | Anatomie et Histologie comparées.          |
| WURMSER.....                  | T | Biologie physico-chimique                         | EBRESMANN.....                       | T | Topologie algébrique.                      |
| RIVIÈRE.....                  | T | Géologie (S.P.C.N.).                              | FRANÇON.....                         |   | Physique (M.P.C.).                         |
| GAUTHIERET.....               | T | Biologie végétale (P.C.B.).                       | GLANGEAUD.....                       | T | Géographie physique et Géologie dynamique. |
| LUCAS.....                    | T | Recherches physiques.                             | GODEMENT.....                        | T | Mathématiques (M.P.C.).                    |
| A. THOMAS.....                | T | Biologie cellulaire.                              | PISOT.....                           | T | Calcul des probabilités.                   |
| ARNULF.....                   | T | Optique appliquée.                                | E. ROCH.....                         |   | Géologie.                                  |
| MAX MORAND.....               | T | Physique.                                         | SCHATZMANN.....                      |   | Astrophysique.                             |
| SOLEILLET.....                | T | Physique.                                         | TERMIER.....                         | T | Paléontologie stratigraphique.             |
| FORTIER.....                  | T | Mécanique expérimentale des fluides.              | ZAMANSKY.....                        | T | Mathématiques générales.                   |
| DANJON.....                   | T | Astronomie.                                       | JOLIOT.....                          | T | Physique nucléaire et Radioactivité.       |
| FROMAGEOT.....                | T | Chimie biologique.                                | LENNUIER.....                        |   | Physique (P.C.B.).                         |
| LAPORTE.....                  | T | Physique générale et Radioactivité.               | RIZET.....                           |   | Génétique.                                 |
| JANET.....                    | T | Mécanique analytique et Mécanique céleste.        | M <sup>me</sup> TONNELAT.....        |   | Théories physiques.                        |
| PETIT.....                    | T | Biologie maritime.                                | DIXMIER.....                         |   | Mathématiques (M.P.C.).                    |
| QUENEY.....                   | T | Météorologie et dynamique atmosphérique.          | SOUCHAY.....                         |   | Chimie (P.C.B.).                           |
| GALLIEN.....                  | T | Embryologie.                                      | AIGRAIN.....                         |   | Physique (P.C.B.).                         |
| EICHHORN.....                 | T | Biologie végétale (P.C.B.).                       | BRUSSET.....                         |   | Chimie (P.C.B.).                           |
| DE CUGNAC.....                | T | Biologie végétale (P.C.B.).                       | M. LEVY.....                         |   | Physique théorique.                        |
| M <sup>me</sup> CAUCHOIS..... | T | Chimie physique.                                  | LENORMANT.....                       |   | Physiologie.                               |
| TRELLIER.....                 | T | Physique du Globe.                                | M <sup>me</sup> CHAIX.....           |   | Chimie biologique.                         |
| AUDUBERT.....                 | T | Electrochimie.                                    | M <sup>me</sup> HUREL-PY.....        |   | Biologie végétale (P.C.B.).                |
| L'HÉRITIER.....               | T | Génétique.                                        | PIAUX.....                           |   | Chimie (P.C.B.).                           |
| GRIVET.....                   | T | Radioélectricité.                                 | BRUN.....                            |   | Mécanique expérimentale des fluides.       |
| PONCIN.....                   | T | Mécanique des fluides                             | LEDERER.....                         |   | Chimie biologique.                         |
| THIRY.....                    | T | Mécanique appliquée.                              | M <sup>me</sup> DUBREIL-JACOTIN..... |   | Mathématiques.                             |
| DUBREIL.....                  | T | Arithm. et théorie des nombres.                   | M <sup>me</sup> LELONG-FERLAND.....  |   | Mathématiques (E.N.S.).                    |
| QUELET.....                   | T | Chimie organique.                                 | BELLAIR.....                         | T | Géologie (S.P.C.N.).                       |
| CAGNIARD.....                 | T | Géophysique appliquée.                            | COTTE.....                           |   | Physique (M.P.C.).                         |
| CHAMPETIER.....               | T | Chimie macromoléculaire.                          | J. DUBOIS.....                       |   | Chimie.                                    |
| CUVILLIER.....                | T | Géologie structurale et géologie appliquée.       | LAMOTTE.....                         |   | Zoologie (E.N.S.).                         |
|                               |   |                                                   | LE ROLLAND.....                      |   | Mécanique des fluides.                     |
|                               |   |                                                   | MICHEL.....                          |   | Chimie (P.C.B.).                           |

Secrétaire Général ..... CH. MONIER.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Recherches organiques de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Nous prions M. le Professeur Willemart de trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire, l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches, et les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous remercions M. P. Cadiot de son amical dévouement et de l'aide constante qu'il nous a apportée.

Nous remercions également tous nos camarades et le personnel du laboratoire de l'atmosphère amicale dont ils nous ont entouré et des services qu'ils nous ont rendus.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à M. le Professeur Dufraisse, Membre de l'Institut, qui nous a autorisé à utiliser ses services d'analyse et de spectrographie.

Nous témoignons également notre gratitude à MM. Moureu et Lévy pour les nombreuses déterminations effectuées dans le service d'analyses du Laboratoire Municipal.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'obtention d'une allocation de recherches. Que M. le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique veuille agréer l'expression de notre profonde reconnaissance.



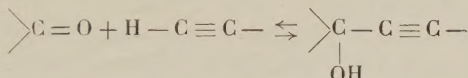
# CONTRIBUTION A LA SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

Par WLADYSŁAW CHODKIEWICZ

## INTRODUCTION

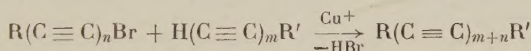
Dans ce travail qui est une contribution à l'étude des méthodes de synthèse de composés acétyléniques, nous nous sommes intéressé principalement aux deux réactions suivantes :

1) La réaction d'éthynylation :



qui consiste à condenser un composé acétylénique vrai sur un composé carbonylé.

2) Une méthode de synthèse de substances polyacétyléniques conjuguées :



résultant d'une élimination d'acide bromhydrique entre un bromo-1 acétylénique et un acétylénique vrai, en présence de sels cuivreux.

La première réaction a été largement utilisée depuis les premières publications de Nef et Iotsitch à la fin du siècle dernier. Nous nous sommes particulièrement attaché à l'étude de sa réversibilité et des conséquences qui en découlent. La réversibilité porte non sur les « ols » acétyléniques, mais sur les « olates » métalliques correspondants, formés par action de l'agent de condensation.

Nous avons examiné l'influence des facteurs de la réaction, sur les déplacements d'équilibre; c'est-à-dire : la nature des réactifs utilisés, l'agent de condensation ou de décomposition, le solvant, la température et le temps.

Le cas le plus général et le plus complexe de ce type de réaction correspond à la préparation d'un glycol dissymétrique où le système peut théoriquement comporter huit constituants différents. Le jeu des réactions possibles est illustré par le schéma de la page 4.

Les conclusions de cette étude nous ont amené à déterminer les meilleures conditions expérimentales à réaliser pour effectuer soit des condensations, soit des décompositions, soit encore des échanges.

La deuxième réaction est originale et constitue un procédé nouveau de préparation de substances polyacétyléniques. Les principales méthodes antérieurement proposées pour l'obtention de telles substances sont :

a) la réaction d'éthynylation qui nécessite la préparation intermédiaire d'un composé polyacétylénique approprié ;

b) le doublement de composés acétyléniques vrais.

L'obtention par ce type de méthode de composés dissymétriques à partir de deux acétyléniques distincts conduit naturellement à un mélange de trois composés généralement difficiles à séparer.

La réaction que nous avons mise au point s'est révélée très générale. Elle est facilement réalisable et permet la préparation de composés dissymétriques polyacétyléniques avec de bons rendements, sans nécessiter de purifications laborieuses.

Nous nous sommes attaché à l'étude des principaux facteurs de cette réaction : nature des corps mis en œuvre, proportions de sels cuivreux, agent basique, température...

Comme cette méthode nécessite l'emploi de bromo-1 acétyléniques, nous avons été conduit à en effectuer la préparation par action de l'hypobromite de sodium par la méthode de Strauss et Kollek et à en décrire un certain nombre pour la première fois.

Ce travail est divisé en deux chapitres :

*Chapitre premier* (\*). — Ethynylation des dérivés carbonylés.

*Chapitre II* (\*). — Nouvelle méthode de préparation de composés polyacétyléniques.

## CHAPITRE PREMIER

### Réaction d'éthynylation des composés carbonylés.

1. — *Généralités*. — La réaction d'éthynylation, dont le principe a été signalé pour la première fois à la fin du siècle dernier, a fait l'objet de nombreux travaux <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

---

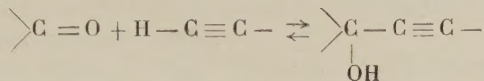
(\*) Dans les tableaux les abréviations suivantes ont été utilisées : THF pour tétrahydrofuranne, NMP pour N-méthylpyrrolidone et DMFA pour diméthylformamide.

(1) A. W. JOHNSON, *The acetylenic alcohols*, Arnold, Londres, 1945.

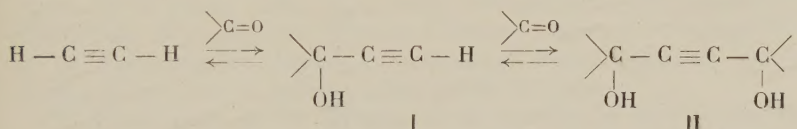
(2) A. W. JOHNSON, *Science progress*, 1954, **42**, 469.

(3) R. A. RAPHAEL, *Acetylenic compounds in Organic synthesis*, Butterworths, London, 1955.

Elle consiste à condenser en présence d'un agent convenable, un composé acétylénique vrai sur un dérivé carbonylé; il en résulte un « ol » acétylénique :



Avec l'acétylène cette réaction peut évidemment fournir soit un alcool I, soit un glycol II :



Le glycol II peut être obtenu soit directement (condensation en un temps), soit par réaction de l'alcool intermédiaire I sur un dérivé carbonylé (condensation en deux temps); suivant la nature de ce dernier, le glycol obtenu peut être symétrique ou dissymétrique.

La réversibilité de ce type de réaction a été constatée par quelques auteurs <sup>(1)</sup>, <sup>(4)</sup> mais peu étudiée en elle-même <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>.

Par contre la décomposition des alcools et des glycols par chauffage en présence de substances alcalines a fait l'objet d'un nombre plus important de travaux <sup>(1)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>.

Aucune étude systématique groupant ces différents phénomènes ne semble avoir été effectuée, aussi nous a-t-il paru intéressant d'entreprendre un tel travail en vue des applications pratiques auxquelles il pourrait conduire.

**SYSTÈME RÉACTIONNEL.** — Pour pouvoir étudier utilement les phénomènes en relation avec la réaction d'éthynylation, il est nécessaire d'examiner l'ensemble du système réactionnel; c'est-à-dire la somme de tous les équilibres possibles entre les corps mis en œuvre et ceux qui se forment par condensation ou décomposition.

Le schéma p. 4 montre clairement les différents constituants du système et les réactions réversibles qui les relient dans le cas le plus général.

La double flèche A correspond à l'équilibre entre le glycol dissymé-

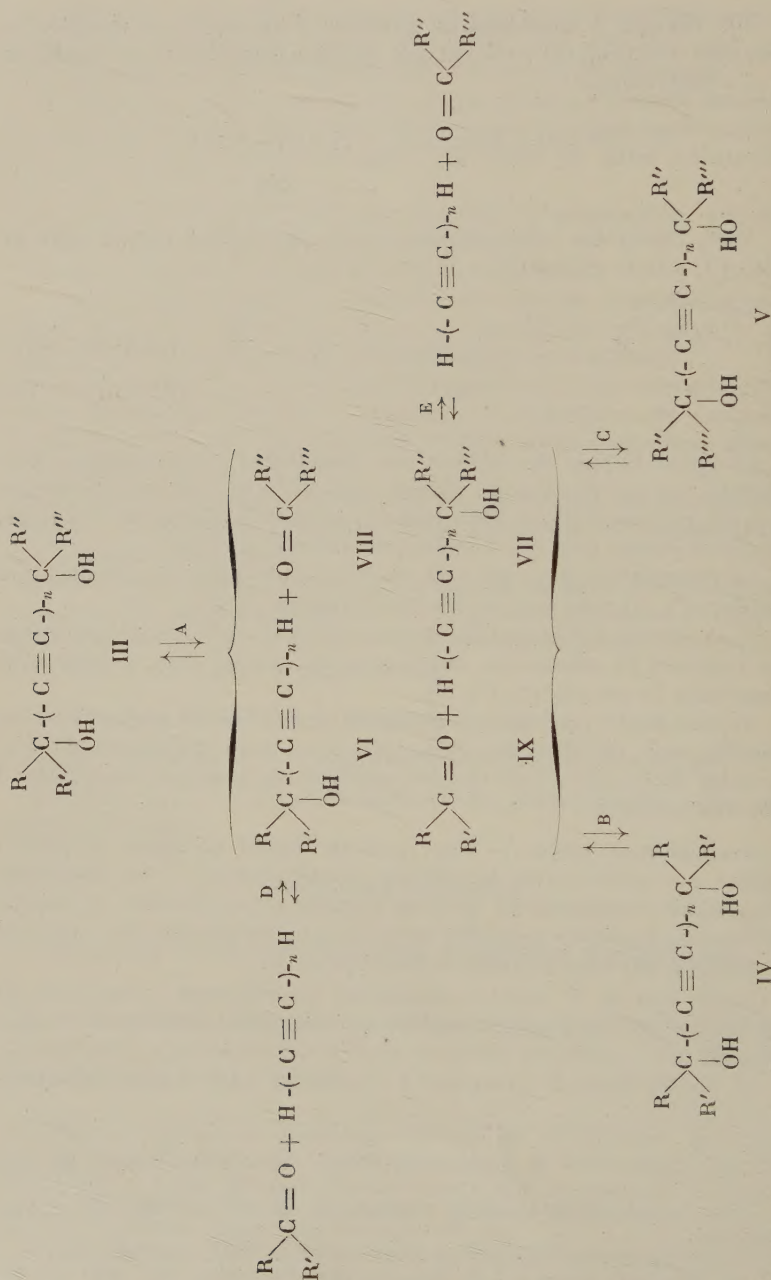
<sup>(1)</sup> V. I. NIKITIN et S. D. SAVRANSKAYA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1953, **23**, 1146.

<sup>(4)</sup> A. J. ZAKHAROVA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1941, **11**, 939.

<sup>(6)</sup> W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *C. R.*, 1955, **240**, 1554 et 1963, **241**, 212.

<sup>(7)</sup> A. F. THOMPSON et Ch. MARGNETTI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 573.

<sup>(8)</sup> R. MAUGE, C. MALEN et J.-R. BOISSIER, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 425.



trique III et ses quatre produits de dissociation : deux alcools VI et VII, deux cétones VIII et IX.

Les doubles flèches B et C montrent l'équilibre existant entre les fragments de dissociation du glycol III et les deux glycols symétriques IV et V formés par recombinaison de ces fragments dans un ordre inverse de celui de leur coupure.

Les doubles flèches D et E correspondent à la dissociation des alcools VI et VII en deux cétones et le même carbure acétylénique.

Pour constituer le système réactionnel, nous pouvons prendre au départ l'un des groupes précédents (glycol III, glycols IV et V, alcool VI et cétone VIII, etc.). Tous ces systèmes, potentiellement équivalents, dépendent des facteurs suivants : agent de condensation ou de décomposition (nature et proportion), réactifs mis en œuvre (nature et proportion), solvant, température et temps.

Par la variation de ces facteurs, il est possible de faire évoluer le système dans un sens déterminé. Au cours de cette étude, nous examinerons plus spécialement :

- des condensations permettant la préparation d'alcools, de glycols ;
- des décompositions fournissant des alcools à partir de glycols, des carbures à partir d'alcools ;
- des échanges résultant de la combinaison des réactions précédentes.

Après l'étude de ces facteurs, nous examinerons les applications pratiques qu'il est possible d'en tirer.

**II. — Etude des facteurs.** — 1) AGENT DE CONDENSATION OU DE DÉCOMPOSITION. — Suivant la nature et la quantité de cet agent, le système peut évoluer dans le sens d'une condensation ou d'une décomposition. Les principaux agents de condensation proposés <sup>(1)</sup> sont des amidures alcalins et alcalino-terreux <sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup>, <sup>(13)</sup>, la potasse <sup>(11)</sup>, <sup>(12)</sup>, <sup>(18)</sup>, des alcoolates alcalins <sup>(13)</sup>, <sup>(14)</sup>, des acétylures de métaux lourds <sup>(15)</sup>, <sup>(16)</sup>, des composés organomagnésiens <sup>(17)</sup>.

<sup>(9)</sup> T. H. VAUGHN, R. R. VOGT et J. A. NIEUWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2120.

<sup>(10)</sup> W. OROSHNIK et A. D. MEBANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4071.

<sup>(11)</sup> A. FAWORSKY et M. SKOSAREWSKY, *Bull. Soc. chim.*, 1901, **26**, 284.

<sup>(12)</sup> G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H, *Manipulations de chimie organique*, p. 56, Masson, 1946.

<sup>(13)</sup> K. CAMPBELL, B. CAMPELL et L. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2882.

<sup>(14)</sup> C. S. MARVEL et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 972 ; 1937, **59**, 2669 ; 1939, **61**, 2003 et 1940, **62**, 2659.

<sup>(15)</sup> I. G. FARREN, *B. P.* 508 062, 1939.

<sup>(16)</sup> M. GOUGE, *Ann. Chim.*, 1951, **6**, 648.

<sup>(17)</sup> IOTSITCH, *J. Russ. P. C. Soc.*, 1902, **34**, 100 et 1906, **38**, 1040.

<sup>(18)</sup> J. COLONGE et G. CLERC, *Bull. Soc. chim.*, 1954, **21**, 1454.

Les principaux agents de décomposition cités <sup>(1)</sup> sont des oxydes ou des hydroxydes alcalins <sup>(7)</sup> ou alcalino-terreux, des carbonates alcalins, l'éthylate de sodium <sup>(8)</sup>, le carbure de calcium.

Nous examinerons l'utilisation : des amidures (lithium, sodium, potassium, baryum) ; des hydroxydes (lithine, soude, potasse, baryte) ; des alcoolates (*t*-butylate de potassium, éthylate de potassium) ; des phénates (potassium) ; des carbonates (sodium, potassium, cæsium). Certains d'entre eux (lithine, baryte, phénates et carbonates) ne peuvent servir que pour les décompositions à chaud. De tous les agents, la potasse sèche <sup>(12)</sup> s'est avérée le plus commode à manipuler ; son étude sera donc la plus développée.

A) *Salification*. — Les substances, qui portent des fonctions alcools et des hydrogènes acétyléniques vrais, peuvent réagir avec les agents alcalins pour fournir les alcoolates ou les acétylures correspondants qui sont les intermédiaires des transformations du système. Il nous a donc paru intéressant d'examiner les salifications correspondantes.

a) *Salification des groupes hydroxyles*. — Quand un « ol » acétylénique X est traité par la potasse anhydre dans un solvant anhydre

TABLEAU I

*Salification des « ols » acétyléniques par la potasse.*

| Composé                                        | Moles KOH<br>par mole<br>pour assurer<br>la salification | Composé                                             | Moles KOH<br>par mole<br>pour assurer<br>la salification |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Propargylol . . . .                            | 4,5                                                      | Butyne-2 diol-1,4. . .                              | 2,2                                                      |
| Butyne-1 ol-3 . . . .                          | 4                                                        | Diméthyl-2,5 hexyne-3<br>diol 2,5 . . . . .         | 2,4                                                      |
| Méthyl-3 butyne-1 ol-3 .                       | 4                                                        | Tétraphényl-1,1,4,4 bu-<br>tyne-2 diol-1,4 . . . .  | 2,2                                                      |
| Diphényl-1,1 propyne-2<br>ol-1 . . . . .       | 4                                                        | Diphényl-1,1 pentyne-2<br>diol-1,5 . . . . .        | 1,8 (*)                                                  |
| Triphényl-1,1,3 propyne-2<br>ol-1 . . . . .    | 4                                                        | Tétraphényl-1,1,5,5 pen-<br>tyne-2 diol-1,5 . . . . | 1,8 (*)                                                  |
| Ethoxy-1 diphényl-4,4<br>butyne-2 ol-4 . . . . | 4                                                        | Diphényl-1,1 hexyne-2<br>diol-1,6 . . . . .         | 2,3 (*)                                                  |
| Butyne-3 ol-1 . . . .                          | 4                                                        | Diphényl-1,1 butyne-2 ol-1<br>oïque-4 . . . . .     | 2,3 (**)                                                 |
| Diphényl-1,1 butyne-3<br>ol-1 . . . . .        | 4                                                        |                                                     |                                                          |
| Pentyne-4 ol-1 . . . .                         | 8                                                        |                                                     |                                                          |

(\*) Salification partielle de l'hydroxyle en  $\beta$  ou  $\gamma$  ; les chiffres du tableau correspondent vraisemblablement à l'hydroxyle  $\alpha$  (voir fig. 1).

(\*\*) Une mole de KOH est nécessaire pour salifier la fonction acide.

(éther, tétrahydrofurane) il se forme l'alcoolate de potassium XI<sup>(19)</sup>,<sup>(20)</sup> suivant l'équation réversible :

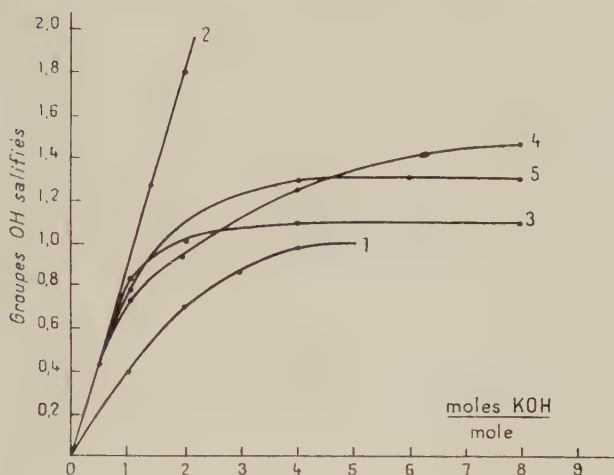
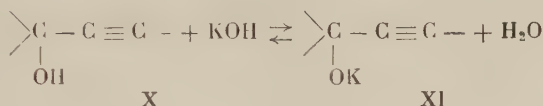


Fig. 1. — Salification par la potasse.

1. Courbe du triphényl-1,1,3 propyne-2 ol-1.
2. » tétraphényl-1,1,4,4 butyne-2 diol-1,4.
3. » diphényl-1,1 pentyne-2 diol-1,5.
4. » diphényl-1,1 hexyne-2 diol-1,6.
5. » tétraphényl-1,1,5,5 pentyne-2 diol-1,5.

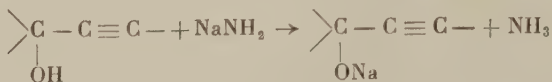
Les alcoolates de potassium sont généralement solubles dans les solvants réactionnels habituels ; la mesure de l'alcalinité passée en solution permettra donc l'étude de la salification des alcools. Les glycolates de potassium y étant presque insolubles, la salification des glycols sera suivie en déterminant la diminution de leur concentration.

Le tableau I résume l'ensemble des déterminations que nous avons effectuées ; l'allure des courbes correspondantes est représentée (fig. 1). Ces réactions sont très rapides, une agitation d'une minute s'est toujours révélée suffisante.

<sup>(19)</sup> F. MOULIN, *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 2416.

<sup>(20)</sup> P. CADIOT, *Ann. Chim.*, 1956, **1**, 214.

Les amidures alcalins salifient quantitativement les alcools et les glycols, la réaction n'étant pas réversible dans ce cas :



Une étude analogue n'a pu être effectuée avec les « ols » diacétyléniques, en raison de leur trop rapide décomposition par la potasse.

b) *Salification des hydrogènes acétyléniques.* — La plupart des mécanismes donnés pour la réaction d'éthynylation admettent la formation intermédiaire d'un acétylure métallique <sup>(1)</sup>, <sup>(18)</sup>, <sup>(21)</sup>. Avec la potasse nous n'avons jamais pu constater un tel fait; la formation de cet acétylure est nulle ou inférieure aux erreurs des déterminations expérimentales.

Au contraire, en présence d'amidures (sodium ou potassium) en léger excès, la salification de l'hydrogène acétylénique est totale. Nous l'avons vérifié avec le phénylacétylène et le diphenyl-1-1 propyne-2 ol-1.

B) *Comparaison des agents de condensation.* — Les amidures se classent parmi les meilleurs, leur efficacité croissant avec le numéro atomique du métal alcalin ou alcalino-terreux utilisé. La potasse est un bon agent de condensation (comparable à l'amidure de sodium), alors

TABLEAU II

*Ethynylation de la benzophénone dans le tétrahydrofuranne.  
Comparaison des agents de condensation.*

| Composé acétylénique        | Agent de condensation             | t minutes (*) | Rdt p. 100 |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------|------------|
| Diphenyl-1-1 propyne-2 ol-1 | Ba(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 15            | 92         |
| »                           | KNH <sub>2</sub>                  | 5             | 50         |
| »                           | NaNH <sub>2</sub>                 | 30            | 40         |
| »                           | LiNH <sub>2</sub>                 | 30            | 12         |
| »                           | KOH                               | 25            | 50         |
| Phénylacétylène             | Ba(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 1 1/2         | 62         |
| »                           | KNH <sub>2</sub>                  | 1 1/2         | 50         |
| »                           | NaNH <sub>2</sub>                 | 1 1/2         | 60         |
| »                           | LiNH <sub>2</sub>                 | 1 1/2         | 46         |
| »                           | KOH                               | 2 1/2         | 50         |

(\*) A température ambiante.

<sup>(21)</sup> I. M. GVERDTSITELI et Sh. G. MIKADZE, *Doklady Akad. Nauk U.R.S.S.*, 1953, 89, 861.

que la soude et la lithine se montrent inutilisables dans ce but <sup>(18)</sup>, <sup>(19)</sup>, <sup>(20)</sup>. La potasse commerciale qui renferme 16 à 17 p. 100 d'eau <sup>(19)</sup> ne conduit qu'à des condensations partielles, il est nécessaire de la déshydrater par fusion <sup>(12)</sup>; la teneur en eau devient ainsi environ 6 p. 100 <sup>(19)</sup>.

Le tableau II illustre la comparaison de la potasse et des amidures dans deux cas particuliers.

Les amidures peuvent être utilisés en quantité stœchiométrique : 1 mole d'amidure par hydroxyle déjà présent ou à former par le jeu des réactions.

La potasse par contre doit être employée en grand excès pour atteindre le meilleur rendement. Cette nécessité pourrait s'expliquer par la formation d'eau qui résulte de la salification des hydroxyles apparus dans l'éthynylation; cette eau hydrate la potasse et diminue son pouvoir de condensation d'où la nécessité d'un excès de ce réactif.

Nous en avons déterminé la quantité à utiliser dans un certain nombre d'exemples variés; les résultats sont groupés dans le tableau III;

TABLEAU III

*Quantité minimum de potasse comme agent de condensation.  
Éthynylation de la benzophénone.*

| N° | Acétylénique                          | Moles KOH/mole      |
|----|---------------------------------------|---------------------|
| 1  | Acétylène. . . . .                    | 3-4 <sup>(20)</sup> |
| 2  | Phénylacétylène. . . . .              | 4                   |
| 3  | Ethoxy-1 propyne-2. . . . .           | 4                   |
| 4  | N.diméthylamino-1 propyne-2. . . . .  | 4                   |
| 5  | Acide propiolique . . . . .           | 5 <sup>(22)</sup>   |
| 6  | Propiolate de potassium . . . . .     | 1,5                 |
| 7  | Propargylol . . . . .                 | 7-8                 |
| 8  | Butyne-1 ol-3 . . . . .               | 7-8                 |
| 9  | Méthyl-3 butyne-1 ol-3. . . . .       | 7-8                 |
| 10 | Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 . . . . . | 7-8                 |
| 11 | Butyne-3 ol-1 . . . . .               | 4                   |
| 12 | Pentyne-4 ol-1 . . . . .              | 4                   |
| 13 | Diphényl-1,1 butyne-3 ol-1. . . . .   | 8-10                |

la figure 2 donne les courbes de rendements en fonction de la quantité relative de potasse dans deux cas particuliers.

La formation d'un alcool  $\alpha$ -acétylénique (vrai ou substitué) nécessite environ 4 moles de potasse par mole (ex. 1 à 4), alors qu'il en faut 7 à 8 dans le cas d'un glycol  $\alpha\alpha'$  (ex. 7 à 10).

<sup>(22)</sup> N. ROBERT et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 1579.

Les hydroxyles en position  $\beta$  ne consomment généralement pas de potasse supplémentaire (ex. 11 et 12) sauf lorsqu'ils sont portés par un carbone substitué par des phényles (ex. 13).

Les quantités de potasse nécessaire pour salifier un alcool  $\alpha$ -acétylénique ou pour assurer sa formation sont identiques (4 moles/mole), il paraît en résulter que la potasse est capable de condenser dans la mesure où elle peut salifier le produit formé.

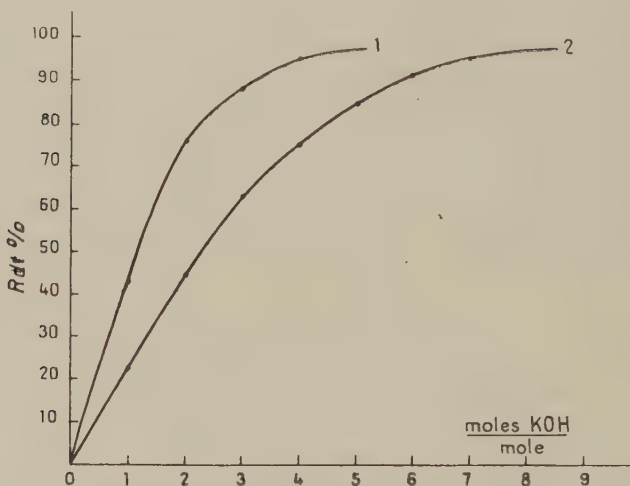


Fig. 2. — Ethynylation = rendements en fonction de la quantité relative de potasse.

1. Triphényl-1,1,3 propyne-2 ol-1.

2. Tétraphényl-1,1,4,4 butyne-2 diol-1,4.

TABLEAU IV

*Ethynylation de la benzophénone par le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 en présence des alcoolates de potassium.*

| Alcool               | Solvant           |                    | Atomes potassium<br>mole | Rdt p. 100<br>glycol |
|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|
|                      | Nature            | Quantité<br>L/mole |                          |                      |
| 1. <i>t</i> -butanol | <i>t</i> -butanol | 4                  | 4                        | 33                   |
| 2. " "               | " "               | 2                  | 2                        | 33                   |
| 3. " "               | Tétrahydrofuranne | 2                  | 2                        | 94                   |
| 4. Ethanol           | " "               | 2                  | 2                        | 67                   |

Les alcoolates de potassium conduisent à des résultats variables avec la nature et l'excès de l'alcool dont ils dérivent. Les différences de rendement dans le tableau IV s'expliquent dans les deux premiers exemples par la présence d'un excès de *t*-butanol capable de se salifier aux dépens de l'alcool acétylénique et dans le quatrième, par l'acidité plus forte de l'éthanol. Il en résulte que le *t*-butylate de potassium, utilisé sans excès d'alcool tertioibutylique est un excellent agent de condensation.

C) *Comparaison des agents de décomposition.* — Le rendement, lors de la préparation d'un alcool ou d'un glycol  $\alpha$ -acétylénique, dépend de la proportion d'agent de condensation utilisé (fig. 2). La réaction d'éthynylation étant réversible, si des « ols »  $\alpha$ -acétyléniques en solution sont mis en présence d'un défaut d'agent de condensation, leur décomposition doit s'ensuivre. Elle s'arrête à un état d'équilibre dans lequel les « ols » ne subsistent que dans la proportion où ils peuvent être salifiés par la quantité d'agent de condensation mise en œuvre.

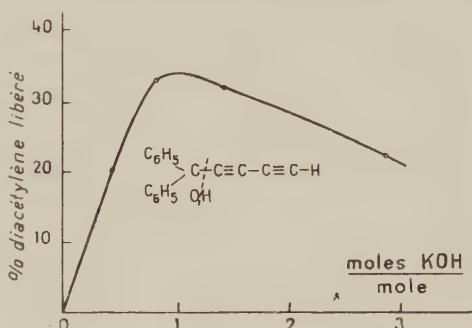


Fig. 3.

Il en résulte une méthode simple de décomposition des « ols » acétyléniques.

Ces décompositions sont beaucoup plus lentes que les condensations correspondantes :

pour le diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 : 3 jours vers 20°;

pour le diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 : quelques minutes vers 20°;

La décomposition d'un glycol fournit d'abord l'alcool acétylénique vrai, puis l'acétylène ou le polyacétylène : le tétraphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 (tétrahydrofuranne 10 litres/mole, potasse 0,1 mole/mole) fournit après 5 minutes à température ambiante 40 p. 100 de diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1, qui continue ensuite à se décomposer jusqu'au diacétylène.

La présence d'un solvant hydroxylé permet souvent de limiter la décomposition au stade alcool : en utilisant dans l'exemple précédent le mélange tétrahydrofuranne-*t*-butanol 1 : 1 (4 litres/mole) et le *t*-butylate de potassium (1 mole/mole), le rendement en alcool atteint 70 p. 100 après 2 heures vers 20°, ou en 1 minute à l'ébullition.

Le taux de formation du diacétylène par décomposition du diphé-

nyl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 dépend de la quantité de potasse utilisée (tétrahydrofurane 2 litres/mole, temps 1 minute); le maximum étant atteint pour un rapport moléculaire unité (fig. 3). Cette décomposition est encore stoppée par addition de petites quantités de méthanol.

Nous avons comparé l'emploi d'un certain nombre de substances basiques, en petites quantités dans la décomposition par chauffage à sec, en nous plaçant dans des conditions où les produits formés s'éliminaient au fur et à mesure de leur formation (distillation sous vide). Leur efficacité a été caractérisée par la température minima de décomposition qu'ils permettent; les résultats sont groupés dans le tableau V. Les agents fortement basiques (soude, potasse) sont les plus actifs pour la décomposition des alcools. Dans le cas des glycols, plus acides, la basicité a moins d'importance, l'efficacité varie avec le numéro atomique du métal alcalin utilisé (cas du carbonate de cæsium).

TABLEAU V

*Températures minima de décomposition par chauffage à sec.  
Efficacité comparée des agents alcalins.*

| Agent                                 |        | T°         | Agent                                 |        | T°         |
|---------------------------------------|--------|------------|---------------------------------------|--------|------------|
| Nature                                | g/mole |            | Nature                                | g/mole |            |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .  | 2      | rien à 180 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . | 5      | rien à 150 |
| Ba(OH) <sub>2</sub> . . .             | 2      | rien à 180 | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .  | 5      | 135-140    |
| LiOH . . .                            | 0,4    | 130        | LiOH . . .                            | 1      | 125        |
| Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . | 1      | 120        | KOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . | 1      | 110        |
| KOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . | 2      | 110        | NaOH . . .                            | 1      | 100-105    |
| NaOH . . .                            | 0,7    | 90         | KOH . . .                             | 1      | 100-105    |
| KOH . . .                             | 1      | 85         | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . | 1      | 100        |

*Partie gauche* : Décomposition du méthyl-2 heptadiyne-3,5 ol-2 en pentadiyne-1,3 et acétone.  
*Partie droite* : Décomposition du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 en méthyl-2 hexadiyne-3,5 ol-2 et acétone.

2) RÉACTIFS. — Nous considérerons comme réactifs aussi bien les composés acétyléniques et les dérivés carbonylés que leurs produits de condensation (alcools, glycols, ...) c'est-à-dire les différents constituants du système représenté page 4.

A) *Réactivités à la condensation*. — La réactivité totale est la résultante des réactivités du composé acétylénique et du composé carbonylé mis en œuvre.

Nous avons comparé entre elles un certain nombre de cétones, en

mesurant dans des conditions identiques leur temps de demi-condensation avec le phénylacétylène. Une mesure semblable a été faite pour les composés acétyléniques en leur opposant la benzophénone. Dans les deux cas, les mesures ont été conduites de la manière suivante :  $10^{-3}$  mole de l'acétylénique,  $10^{-3}$  mole de la cétone, 2 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane et 0,3 g de potasse anhydre sont agités à 20° pendant des temps variables. Après hydrolyse et neutralisation du milieu réaction-

TABLEAU VI

*Temps de demi-condensation avec le phénylacétylène.  
Réactivité des cétones.*

| Nom                                             | Secondes | Nom                                             | Secondes |
|-------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------|----------|
| Acétone . . . . .                               | 18       | <i>p</i> .chlorobenzophénone . . .              | 87       |
| Méthyléthylcétone . . . . .                     | 20       | <i>m</i> .méthoxybenzophénone . . .             | 90       |
| Cyclohexanone . . . . .                         | 21       | Benzophénone . . . . .                          | 150      |
| <i>m</i> .nitrobenzophénone . . . . .           | 30       | <i>p</i> .fluorobenzophénone . . .              | 170      |
| <i>p</i> . <i>p'</i> .dibromobenzophénone . . . | 41       | Fluorénone . . . . .                            | 180      |
| <i>m</i> .aminobenzophénone . . . . .           | 45       | <i>p</i> .tolylphénylcétone . . . . .           | 180      |
| $\beta$ .naphtylphénylcétone . . . . .          | 48       | Chalcone . . . . .                              | 180      |
| <i>p</i> .nitrobenzophénone . . . . .           | 60       | <i>o</i> .chlorobenzophénone . . . . .          | 240      |
| <i>p</i> .bromobenzophénone . . . . .           | 60       | <i>p</i> .méthoxybenzophénone . . .             | 300      |
| Dipropylcétone . . . . .                        | 60       | <i>p</i> . <i>p'</i> .diméthoxybenzophénone . . | 380      |
| <i>m</i> .bromobenzophénone . . . . .           | 65       | <i>o</i> .bromobenzophénone . . . . .           | 400      |
| Cyclopentanone . . . . .                        | 68       | <i>p</i> .aminobenzophénone . . . . .           | 530      |
| Cyclohexylphénylcétone . . . . .                | 75       | Cétone de Michler . . . . .                     | 500      |

nel l'état d'avancement de la réaction est déterminé par titrage de l'acétylénique restant. Le milieu réactionnel étant hétérogène, difficile à homogénéiser et la réaction exothermique, cette technique ne permet d'atteindre que des ordres de grandeur reproductibles et suffisamment précis. Les règles empiriques qu'il est possible d'en déduire nous ont été fort utiles dans la suite de notre travail en nous permettant de prévoir, par analogie, l'influence des substituants et la facilité des réactions. Les résultats sont classés dans le tableau VI pour les cétones et dans le tableau VII pour les acétyléniques.

*Cétones.* — Ces résultats sont généralement en accord avec un classement analogue utilisant l'action des organomagnésiens <sup>(23)</sup>, <sup>(24)</sup>, qui donne cependant une dispersion beaucoup moins importante des réactivités. Voir aussi <sup>(25)</sup> pour les cyclanones.

<sup>(23)</sup> R. N. LEWIS et J. R. WRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1257.

<sup>(24)</sup> H. HIBBERT, *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 341.

<sup>(25)</sup> H. C. BROWN, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 980.

Nous n'avons malheureusement pas pu étudier le cas des acétophénone-s substituées, ni celui des aldéhydes; les premières donnant des condensations trop limitées, les seconds se polymérisant beaucoup en présence de potasse.

*Acétyléniques.* — Ces composés présentent un éventail de réactivité extrêmement ouvert.

TABLEAU VII

*Temps de demi-condensation avec la benzophénone.  
Réactivité des composés acétyléniques.*

| Nom                                          | Secondes | Nom                                                 | Secondes |
|----------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------|----------|
| Méthyl-diacétylène . . . .                   | 3        | Méthyl-3 butyne-1 ol-3 . .                          | 150      |
| p. nitrophénylacétylène . .                  | 6        | Diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 .                        | 150      |
| Pentène-2 yne-4 ol-1 . . . .                 | 12       | Méthyl-3 pentyne-1 ol-3 . .                         | 220      |
| Butyne-3 ol-1 . . . . .                      | 16       | Pentyne-1 . . . . .                                 | 360      |
| Ethoxy-1 propyne-2 . . . .                   | 20       | Pentyl-3 octyne-1 ol-3 . . .                        | 450      |
| N.N.diméthylamino-1 propyne-2 . . . . .      | 30       | Hexyne-1 . . . . .                                  | 560      |
| Méthyl-2 butène-1 yne-3 . .                  | 44       | Undécyne-10 N.N.diéthylamide-1 . . . . .            | 1 200    |
| Butyne-1 ol-3 . . . . .                      | 60       | Phényl-1 p.bromophényl-1 propyne-2 ol-1 . . . . .   | 1 400    |
| α.tétrahydropyranyloxy-1 propyne-2 . . . . . | 64       | Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 .                       | 1 500    |
| Pentyne-4 ol-1 . . . . .                     | 70       | Phényl-1 p.méthoxyphényl-1 propyne-2 ol-1 . . . . . | 1 500    |
| Hexyne-1 ol-3 . . . . .                      | 80       | Phényl-1 cyclohexyl-1 propyne-2 ol-1 . . . . .      | 2 100    |
| Acétylène . . . . .                          | 120      |                                                     |          |
| Ethynylcyclohexanol . . . .                  | 120      |                                                     |          |
| Phénylacétylène . . . . .                    | 150      |                                                     |          |

Pour compléter les résultats du tableau VII, nous indiquons ci-dessous les temps de condensation totale (5 à 6 fois plus longs que ceux de demi-condensation) pour quelques autres acétyléniques :

Diacétylène : quelques minutes vers — 30°.

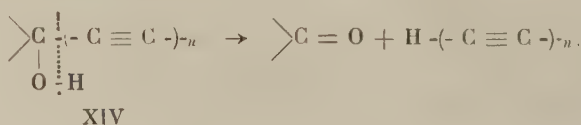
Alcools α diacétyléniques aliphatiques : quelques secondes vers 20°.

Alcools α diacétyléniques aromatiques : quelques minutes vers 20°.

Propargylol : 1 heure vers 50°.

Propiolamide : 20 heures vers 20°.

B) *Réactivités à la décomposition.* — Cette décomposition coupe une liaison carbone-carbone d'un « ol » acétylénique XIV en régénérant un composé acétylénique et un dérivé carbonylé :



L'étude de ce que nous avons appelé les « phénomènes de permutation » <sup>(6)</sup> explicités clairement par le schéma de la page 4 nous a permis de constater et d'étudier de telles coupures qui peuvent se produire aussi bien sur un alcool que sur un glycol.

Ce travail nous a conduit aux conclusions suivantes : les « ols » tertiaires aliphatiques ou aromatiques et ceux à structure secondaire aromatique se coupent facilement et par conséquent sont les seuls à être caractérisés par une réversibilité mesurable dans les conditions réactionnelles habituelles. Les « ols » à structure secondaire aliphatique et primaire ne conduisent généralement dans ces conditions à aucune coupure décelable : la réversibilité n'a pu être mise en évidence.

La structure d'une des extrémités influe sur la facilité de réversibilité de l'autre. Le cas des ols  $\alpha$  acétyléniques substitués par les radicaux anisyles est particulièrement net <sup>(26)</sup>.

Ces phénomènes se produisent incomparablement plus aisément en série diacétylénique qu'en série mono.

Les « phénomènes de permutation » résultent de la superposition de réactions de condensation et de décomposition, mais leur importance ne dépend pratiquement que de la facilité des décompositions. Ils nous ont fourni un moyen d'étude qualitatif et là se borne leur intérêt ; en synthèse on s'efforcera au contraire de les limiter au minimum.

a) *Décompositions en solution.* — Elles n'ont pu être étudiées qu'avec des produits dont les structures présentent une facile réversibi-

TABLEAU VIII

*Temps de demi-décomposition des diaryl-1-1 phényl-3 propyne-2 ol-1.*

| Cétone formée                                 | Temps minutes |
|-----------------------------------------------|---------------|
| <i>p.</i> bromobenzophénone. . . . .          | 415           |
| Benzophénone . . . . .                        | 105           |
| <i>p. p'.</i> diméthoxybenzophénone . . . . . | 30            |
| Cétone de Michler . . . . .                   | 5,5           |

lité, c'est-à-dire des « ols » tertiaires acétyléniques. De bons résultats ont été obtenus avec les alcools substitués diarylés, dans les autres cas, la décomposition s'arrête rapidement à froid. Nous avons pu estimer l'influence de la structure des radicaux sur la facilité de coupure de

<sup>(26)</sup> N. ROBERT, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 1575.

quelques diaryl-1-1 phényl-3 propyne-2 ol-1. Nous avons opéré en traitant par un défaut de potasse (0,5 mole/mole) une solution environ normale de l'« ol » acétylénique dans le diméthylacétamide ; le phénylacétylène libéré étant titré en fonction du temps. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VIII.

La décomposition progresse avec une vitesse constante et dépend de la quantité de potasse utilisée (voir aussi fig. 3).

Les influences des substituants des groupements aryles se placent dans l'ordre inverse de celles qui ont été déterminées pour la condensation.

La décomposition du méthyl-2 phényl-4 butyne-3 ol-2 s'effectue au départ avec une vitesse sensiblement identique à celle du triphényl-1-1-3 propyne-2 ol-3, mais s'arrête vers 15 à 16 p. 100 de sa transformation.

Nous avons mis à profit la labilité des structures dérivant de la cétone de Michler pour proposer un procédé commode de préparation de composés polyacétyléniques vrais par décomposition des di(*p*.diméthylamino-phényl)-1,1 polyne-2,4 ... ol-1.

Ce procédé nous a déjà permis de préparer le phényldiacétylène et le méthyltriacétylène purs avec des rendements respectifs de 93 et 45 p. 100 la cétone de Michler pouvant être récupérée quantitativement. Les colorations intenses que présentent les « ols » de ce type sous l'influence des acides et même du gaz carbonique, constituent un inconvénient du procédé.

b) *Décompositions à chaud.* — Elles sont plus générales que les précédentes et sont facilement mises en œuvre par chauffage à sec en présence de faibles quantités de composés alcalins. Les produits de décomposition doivent être éliminés par distillation, généralement sous pression réduite <sup>(1)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>.

Nous avons appliqué ce type de décomposition aux « ols » mono et diacétyléniques possédant les différentes structures possibles, en cherchant à déterminer la température la plus basse à laquelle se produit la coupure pour un agent déterminé. Cette température doit alors traduire la facilité de la décomposition. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau IX et conduisent aux mêmes conclusions que l'étude des « phénomènes de permutation » (voir p. 4 et 15).

Les composés diacétyléniques sont plus faciles à décomposer que les monoacétyléniques ; la différence de température étant avec le carbonate de cæsium, de l'ordre de 35° à 40° (ex. 2 et 3, 6 et 9).

Pour les glycols, le classement par facilité croissante de coupure se présente dans l'ordre : biprimaire (ex. 1), biseconde (ex. 4), bitertiaire (ex. 6). Dans le cas d'un glycol dissymétrique la coupure peut porter sur chacune de ses extrémités et la structure de l'une d'elles influe sur la facilité de coupure de l'autre (ex. 5 et 9).

Il se forme parfois le mélange de deux alcools. La décomposition d'un

alcool ne paraît pas plus difficile que celle d'un glycol (ex. 10, 11 et 12, 6 et 13). Toutefois, lors de la décomposition d'un glycol, l'alcool peut être obtenu avec un bon rendement. Il faut sans doute chercher la cause de cette sélectivité dans le fait que le groupe hydroxyle des alcools est moins acide que celui des glycols et aussi que l'alcool est plus volatil.

TABLEAU IX

*Températures comparées de décomposition  
des « ols » acétyléniques.*

| N° | — R                                                  | — R'                            | — R''                           | n | Agent<br>alcalin                | Tempé-<br>rature °C. |
|----|------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|----------------------|
| 1  | — C(OH)H <sub>2</sub>                                | — H                             | — H                             | 1 | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | > 225                |
| 2  | »                                                    | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 1 | »                               | 185-190              |
| 3  | »                                                    | »                               | »                               | 2 | »                               | 150                  |
| 4  | — C(OH)HCH <sub>3</sub>                              | — H                             | — CH <sub>3</sub>               | 1 | »                               | 210-215              |
| 5  | »                                                    | — CH <sub>3</sub>               | »                               | 2 | »                               | 120-125              |
| 6  | — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | »                               | »                               | 1 | »                               | 135                  |
| 7  | »                                                    | »                               | »                               | 1 | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 170                  |
| 8  | — C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 1 | »                               | 170                  |
| 9  | — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | — CH <sub>3</sub>               | — CH <sub>3</sub>               | 2 | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 100                  |
| 10 | »                                                    | »                               | »                               | 2 | KOH                             | 100-105              |
| 11 | — CH <sub>3</sub>                                    | »                               | »                               | 2 | »                               | 90                   |
| 12 | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                      | »                               | »                               | 2 | »                               | 90                   |
| 13 | — H                                                  | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 1 | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 140                  |

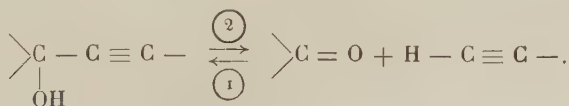
  

$$R - (C \equiv C)_n - \underset{\text{HO}}{\underset{|}{C}} \begin{matrix} \nearrow R' \\ \searrow R'' \end{matrix} \xrightarrow[\text{chauffage}]{\text{agent alcalin}} R - (C \equiv C)_n - H + O = C \begin{matrix} \nearrow R' \\ \searrow R'' \end{matrix}$$

Ce résultat est valable aussi bien en série aliphatique qu'en série aromatique, alors qu'il était généralement admis <sup>(1)</sup> que la décomposition des glycols aromatiques allait directement jusqu'à l'acétylène. Nous avons pu ainsi obtenir le diphenyl-1-1 propyne-2 ol-1 (ex. 8) avec un rendement de 90 p. 100.

La facilité de décomposition est du même ordre pour les structures tertiaires aliphatiques et aromatiques (ex. 7 et 8).

C) *Déplacements d'équilibre :*



Un état d'équilibre tel que le précédent est dans la majorité des cas impossible à déceler directement, le produit de condensation (sens (1)) constituant la quasi-totalité du système.

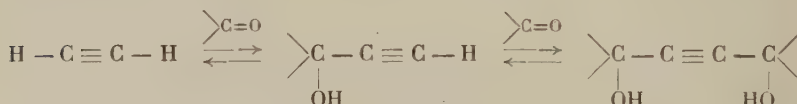
Toutefois dans les exemples suivants, nous avons pu le mettre nettement en évidence :

| Nom                                                                    | Moles p. 100<br>à l'équilibre |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Di <i>p</i> .méthoxyphényl-1-1 phényl-3 propyne-2 ol-1 . . . . .       | 96                            |
| Di <i>p</i> .diméthylaminophényl-1-1 phényl-3 propyne-2 ol-1 . . . . . | 88                            |
| Diphényl-1-1 butyne-2 ol-1 amide-4 . . . . .                           | 75 (22)                       |
| Diphényl-1-1 butyne-2 ol-1 oïque-4 . . . . .                           | 70 (22)                       |

Les composés précédents auxquels correspondent de faibles temps de demi-décomposition, dérivent de cétones ou d'acétyléniques donnant des temps élevés de demi-condensation.

Ces résultats permettent de prévoir que certaines éthynylations ne peuvent fournir que des résultats médiocres ou sont vouées à l'échec : c'est par exemple le cas de la condensation de l'acide propiolique avec la *p.p'*.diméthoxybenzophénone et *a fortiori* avec la cétone de Michler (tableaux VI et VIII).

L'éthynylation par l'acétylène pouvant fournir un alcool et un glycol, en équilibre :



les proportions de ces deux composés dépendront en particulier de la concentration en acétylène ; une forte concentration doit favoriser la formation de l'alcool. C'est ainsi que l'acétylène en solution saturée dans un très bon solvant (N.méthylpyrrolidone) en présence de potasse donne avec l'acétone : du méthylbutynol avec un rendement quasi quantitatif même à température ambiante en quelques secondes ; avec le diméthyl-2-5 hexyne-3 diol-2-5 dans les mêmes conditions ; du méthylbutynol avec un rendement de 67 p. 100 après 1/2 heure et 97 p. 100 après 1 heure. De telles transformations de glycols acétyléniques en alcools correspondants par action de l'acétylène ne semblent pas encore avoir été admises.

Une augmentation de la pression partielle d'acétylène a un effet analogue et a déjà été utilisée en synthèse (27). Nous prendrons comme

(27) I. N. NAZAROV, I. L. KOTLYAREVSKII et V. F. RYABCHENKO, *Zhur. Obschei. Khim.*, 1953, 23, 1900.

exemple l'éthynylation de la benzophénone dans l'éther (médiocre solvant de l'acétylène) à température ambiante :

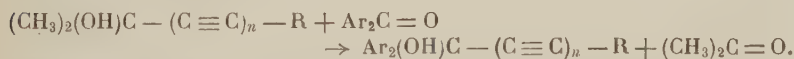
| Surpression kg | Temps heures | Rendement p. 100 en |        |
|----------------|--------------|---------------------|--------|
|                |              | alcool              | glycol |
| 0              | 2            | 26                  | 20     |
| 0,5            | 2            | 50                  | 13     |
| 1              | 1            | 70                  | traces |

Une élévation de température provoque l'effet inverse par diminution de concentration de l'acétylène. L'éthynylation précédente effectuée dans le tétrahydrofurane fournit après 10 minutes les résultats suivants :

| Température | Rendement p. 100 |        |
|-------------|------------------|--------|
|             | alcool           | glycol |
| 20°         | 95               | —      |
| 50°         | 58               | 20     |
| 70°         | 15               | 60     |

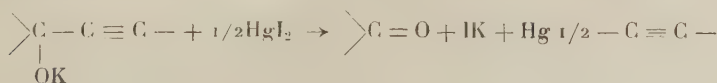
D) *Réactifs divers.* — L'état d'équilibre peut encore être déplacé par l'introduction de réactifs à l'origine étrangers au système tels que : un composé acétylénique<sup>(5)</sup> ; un composé carbonylé ; de l'iodure mercurique. Seuls les deux derniers cas nous ont conduit à des résultats intéressants.

a) *Composé carbonylé.* — Le cas le plus intéressant est relatif au déplacement d'un composé carbonylé par un autre. Dans certains cas, cet échange peut être quantitatif et peut constituer une méthode intéressante de préparation :



C'est ainsi que l'action de cétones aromatiques (benzophénone) sur un glycol diacétylénique bitertiaire aliphatique (diméthyl-2-7 octadiyne-3-5 diol-2-7 conduit avec d'excellents rendements aux glycols tétraarylés correspondants, les produits de départ pouvant être le plus souvent utilisés en proportions stœchiométriques.

b) *Iodure mercurique.* — Lorsqu'un « ol » acétylénique tertiaire est traité (en présence de potasse, dans un solvant anhydre : éther ou tétrahydrofurane) par de l'iodure mercurique, il se forme rapidement le dérivé mercurique correspondant généralement insoluble :



Cette précipitation déplace l'équilibre jusqu'à la disparition totale de

l'« ol » acétylénique. Une quantité théorique de sel mercurique est suffisante. Le dérivé mercurique du phényldiacétylène peut être ainsi obtenu avec un rendement de 80 p. 100 à partir du méthyl-5 phényl-1 hexadiyne-1,3 ol-5 (durée de la réaction : environ 15 minutes à température ambiante). Cette méthode peut présenter de l'intérêt dans la préparation de polyacétyléniques fragiles, leurs dérivés mercuriques étant généralement plus stables. Les acétyléniques peuvent être ensuite régénérés de leur combinaison mercurique par action de l'hydrogène sulfuré ou mieux par l'acétylène (en solution tétrahydrofurannique en présence de potasse).

3) SOLVANT. — A côté de l'éther anhydre, plusieurs solvants ont été recommandés pour la réaction d'éthynylation ; ce sont des étheroxydes (tétrahydrofuranne <sup>(20)</sup>, <sup>(28)</sup>), des acétals (méthylal <sup>(12)</sup>), des amines tertiaires <sup>(29)</sup>, l'ammoniac <sup>(3)</sup>, <sup>(13)</sup>, des amides substitués <sup>(26)</sup>, <sup>(30)</sup>.

Un solvant réactionnel peut être examiné à deux points de vue : ses qualités propres ; son pouvoir dissolvant vis-à-vis des réactifs.

A) *Qualités propres*. — Des résultats groupés dans le tableau X, il apparaît : que le tétrahydrofuranne et la pyridine sont de bons solvants réactionnels ; que certains amides : diméthylformamide, diméthylacétamide, N-méthylpyrrolidone, présentent des qualités exceptionnelles. Tout accroissement de la masse moléculaire de ces amides disubstitués diminue leur intérêt (voir <sup>(26)</sup>, <sup>(30)</sup>). Qualitativement, on constate que l'efficacité des solvants varie dans le même sens que leur constante diélectrique.

B) *Pouvoir dissolvant*. — Les composés carbonylés sont en général solubles dans tous les solvants du tableau X. Certaines cétones aromatiques (*p.p'*. dibromo, *p.p'*. diméthoxy, *p*. nitro, *p.p'*. diméthylamino-benzophéones) ne se dissolvent bien que dans le tétrahydrofuranne, la pyridine et surtout les amides disubstitués. Beaucoup de dérivés carbonylés sont peu solubles dans l'ammoniac liquide ; l'emploi simultané d'un bon solvant est alors à conseiller.

Les composés acétyléniques qui ne portent pas de fonctions salifiables sont généralement solubles dans tous les solvants organiques.

Le cas de l'acétylène est intéressant, sa solubilité étant variable comme le montrent les chiffres ci-dessous (20°-760 mm en présence de la vapeur saturante du solvant).

---

<sup>(28)</sup> P. CADIOT et A. WILLEMART, *Bull. Soc. chim.*, 1951, **18**, 100.

<sup>(29)</sup> C<sup>ie</sup> ALAIS, FROGES et CAMARGUE, *B. F.* n° 860 185, 1939.

<sup>(30)</sup> N. ROBERT, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *C. R.*, 1956, **242**, 526 ; W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *C. R.*, 1956, **243**, 280.

| Solvant                       | Solubilité vol/vol    |
|-------------------------------|-----------------------|
| Ether . . . . .               | 5,5 *                 |
| Méthylal . . . . .            | 11 *                  |
| Tétrahydrofuranne . . . . .   | 18,5 <sup>(32)</sup>  |
| Diméthylacétamide. . . . .    | 28 <sup>(33)</sup>    |
| Diméthylformamide . . . . .   | 33-37 <sup>(33)</sup> |
| N.méthylpyrrolidone . . . . . | 38 *                  |

(\*) Ordre de grandeur déterminé au laboratoire.

TABLEAU X

*Condensation du diphényl-1,1 propyne-2 ol-1  
sur la benzophénone en présence de KOH.  
Comparaison de l'efficacité des solvants.*

| Solvant                          | T initiale<br>°C | t minutes | Rdt p. 100 | Cte<br>diélectrique  |
|----------------------------------|------------------|-----------|------------|----------------------|
| Benzène . . . . .                | 20               | 60        | 14         | 2,28 <sup>(30)</sup> |
| Méthylal. . . . .                | 20               | 60        | 32         |                      |
| Dioxanne. . . . .                | 20               | 60        | 40         | 2,3 <sup>(31)</sup>  |
| Ether. . . . .                   | 20               | 60        | 42         | 4,34 <sup>(31)</sup> |
| Tétrahydrofuranne. . . . .       | 20               | 60        | 64         | 7,55 <sup>(32)</sup> |
| Pyridine. . . . .                | 20               | 60        | 85         | 12,5 <sup>(31)</sup> |
| Diméthyléthylsulfamide . . . . . | 20               | 10        | 21         |                      |
| Diméthylméthylsulfamide. . . . . | 45               | 3 (*)     | 90         |                      |
| Diméthylpropionamide . . . . .   | 20               | 5 (*)     | 67         |                      |
| Diméthylformamide . . . . .      | 20               | 5 (*)     | 85         | 37,6 <sup>(31)</sup> |
| Diéthylacétamide . . . . .       | 20               | 2 (*)     | 85         |                      |
| N.acétylmorpholine. . . . .      | 20               | 3 (*)     | 90         |                      |
| Diméthylacétamide . . . . .      | 20               | 2 (*)     | 95         |                      |
| N.méthylpyrrolidone . . . . .    | 20               | 2 (*)     | 95         |                      |

Potasse 8 moles/mole — solutions normales — température ambiante.  
(\*) Effets thermiques prononcés.

Les amides disubstitués seront utilisés de préférence chaque fois qu'une forte concentration en acétylène sera nécessaire. Dans ces cas l'emploi de solvants volatils, tels que l'éther est à déconseiller, leur forte tension de vapeur diminuant la pression partielle d'acétylène, donc sa solubilité.

<sup>(31)</sup> J. HINE, *Physical organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1956.

<sup>(32)</sup> A. WEISS, *Chimie de l'acétylène et de l'éthylène*, B. A. S. F., 1948.

<sup>(33)</sup> J. A. NIEUWLAND et R. R. VOGT, *The Chemistry of Acetylene*, Reinhold, New York, 1945.

L'éthynylation de la benzophénone (potasse, 20°) fournit les résultats suivants ; en accord avec les valeurs des solubilités précédentes :

| Solvant                   | Temps min | Rendement p. 100 |        |
|---------------------------|-----------|------------------|--------|
|                           |           | alcool           | glycol |
| N.méthylpyrrolidone . . . | 1         | 95               | —      |
| Tétrahydrofuranne . . .   | 10        | 95               | —      |
| Méthylal . . . . .        | 120       | 71               | 5      |
| Ether . . . . .           | 120       | 26               | 13     |

Certains composés acétyléniques peuvent se salifier dans le milieu réactionnel (alcools, glycols, amides, acides...). Les alcools tertiaires  $\alpha$ -acétyléniques donnent des dérivés potassés solubles dans le tétrahydrofuranne et l'éther (plus d'une mole par litre). Les alcoolates secondaires sont moins solubles (environ une demi-mole par litre). Le propargylate de potassium est presque totalement insoluble ; il en est de même avec le propiolamide et l'acide propiolique. Ces derniers composés sont par contre solubles dans les solvants amidés, dans lesquels ils réagissent alors facilement.

L'importance de la solubilité des dérivés potassés est illustrée par le tableau XI.

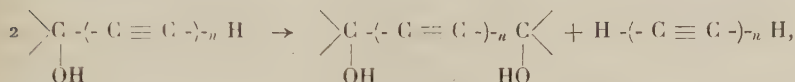
TABLEAU XI

*Ethynylation de la benzophénone en présence de potasse.  
Importance de la solubilité des olates.*

| Acétylénique                      | Solvant             | Dérivé potassé solution mole/l | T ° | t minutes | Rdt p. 100 |
|-----------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----|-----------|------------|
| Propargylol <sup>(26)</sup>       | Tétrahydrofuranne   | traces                         | 50  | 50        | 94         |
| »                                 | Diméthylacétamide   | 0,16                           | 18  | 2         | 95         |
| »                                 | N.méthylpyrrolidone | 0,18                           | 18  | 2         | 82         |
| »                                 | Diméthylformamide   | 0,30                           | 0   | 2         | 95         |
| Acide propiolique <sup>(30)</sup> | Tétrahydrofuranne   | traces                         | 50  | 60        | 0          |
| »                                 | Diméthylacétamide   | 0,15                           | 15  | 5         | 37         |
| »                                 | N.méthylpyrrolidone | 0,25                           | 15  | 5         | 46         |
| »                                 | Diméthylformamide   | 0,35                           | 15  | 5         | 72         |

Les glycolates de potassium  $\alpha$ '-acétyléniques sont généralement insolubles dans la plupart des solvants habituels, exception faite des solvants amidés. Cette insolubilité peut provoquer des déplacements

d'équilibres ; par exemple, la transformation d'un alcool acétylénique vrai en glycol :

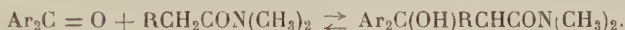


ce qu'illustrent les chiffres suivants (tétrahydrofuranne, potasse, durée 1 heure) :

| Alcool                             | T° | Glycol Rdt p. 100 |
|------------------------------------|----|-------------------|
| Diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 . . .  | 60 | 45                |
| Diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 . | 0  | 45                |

Un exemple relatif à la condensation du diacétylène et de l'acétone pourrait s'expliquer d'une façon analogue <sup>(31)</sup>. La solubilité des glycolates dans les amides disubstitués permet parfois la transformation inverse (voir p. 18). La netteté de ces phénomènes est souvent troublée par des retards à la cristallisation des glycolates.

L'emploi des amides comme solvants réactionnels peut provoquer l'apparition d'une réaction secondaire <sup>(26)</sup>, <sup>(30)</sup>, les cétones aromatiques se condensant avec le groupe méthylène en  $\alpha$  de la fonction amide :



Cette réaction est réversible et donne lieu à un équilibre plus net que celui de la réaction d'éthynylation. Les composés acétyléniques vrais peuvent déplacer cet équilibre en formant l'ol acétylénique correspondant à la cétone de départ et en régénérant l'amide initial. Il est même possible d'utiliser les amides-alcools à la place des cétones, sans inconvénient, dans la réaction d'éthynylation ; de ce fait la réaction secondaire n'est généralement pas gênante. Le diméthylformamide qui ne donne pas lieu à de telles condensations a l'inconvénient de présenter une plus grande sensibilité à l'égard des réactifs alcalins.

4) *Température.* — La réaction d'éthynylation est exothermique. Ainsi une élévation de température doit faciliter les décompositions et en conséquence les échanges (schéma de la page 4).

La condensation du diphényl-1-1 pentadiyne-2 4 ol-1 avec la fluorénone est typique (tétrahydrofuranne, potasse) : au bout de 2 heures à  $-10^\circ$ , on isole le diphényl-1-1 biphenylène-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6, avec un rendement de 83 p. 100 ; après 15 minutes à  $20^\circ$  une analyse chromatographique est nécessaire pour séparer le glycol dissymétrique précédent (50 p. 100) et les deux glycols symétriques correspondants (20 p. 100 de chaque).

<sup>(34)</sup> J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1993.

Les amidures paraissent permettre des condensations même à très basse température. L'emploi de la potasse au contraire conduit à la détermination de seuils de température, au-dessous desquels les vitesses de réaction deviennent imperceptibles. Ces seuils s'établissent : vers  $-10^{\circ}$  pour les alcools monoacétyléniques et les alcools diacétyléniques diarylés ; vers  $-30^{\circ}$  à  $-35^{\circ}$  pour l'acétylène. A  $-80^{\circ}$  le diacétylène et les alcools diacétyléniques aliphatiques peuvent encore réagir rapidement.

III. — **Applications.** — Chacun des trois types de réaction : condensations, décompositions, échanges, a été appliqué à la synthèse de composés mono et polyacétyléniques.

A) CONDENSATION. — a) *Préparation des alcools  $\alpha$ -acétyléniques.* — L'emploi des amidures comme agents de condensation fournit souvent simultanément les alcools et les glycols. La potasse par contre est un agent plus sélectif<sup>(35)</sup> ; elle peut être employée pour l'éthynylation des cétones et même des aldéhydes<sup>(16)</sup>, spécialement en série diacétylénique où les condensations peuvent être effectuées à basse température ( $-80^{\circ}$ ).

Le tétrahydrofurane, en général convenable, gêne parfois la cristallisation des « ols » diacétyléniques arylés ; l'emploi d'un solvant plus volatil comme l'éther peut alors être recommandable. Les amides disubstitués présentent des propriétés tout à fait exceptionnelles, et seront utilisés dans tous les cas où une forte concentration en acétylène sera indispensable (éthynylation de la cétone de Michler). Les quantités de solvant à utiliser varient de  $250\text{ cm}^3$  à 1 litre par mole.

Nous proposons les températures de condensation suivantes :

Pour le diacétylène :  $-60^{\circ}$  à  $-80^{\circ}$  en série aliphatique.

Pour le diacétylène :  $-30^{\circ}$  à  $-40^{\circ}$  en série aromatique.

Pour l'acétylène :  $-10^{\circ}$  à  $0^{\circ}$  en série aliphatique.

Pour l'acétylène :  $10^{\circ}$  à  $20^{\circ}$  en série aromatique.

Pour les acétyléniques substitués cette température a peu d'importance :  $0^{\circ}$  à  $20^{\circ}$  suivant la stabilité des réactifs. L'effet thermique produit par la réaction est important ; un refroidissement énergique et une bonne agitation sont souvent indispensables. Dans ces conditions les durées de condensation sont rarement supérieures à 1 heure.

Le tableau XII illustre les remarques précédentes. Nous donnerons deux exemples de modes opératoires :

---

<sup>(35)</sup> W. M. LAMORE, H. HARFENIST, A. BAVLEY et S. Y. PAN, *J. Org. Chem.*, 1954, **19**, 570.

TABLEAU XII

## Préparation des alcools.

| Composé carbonylé | Acétylénique                  | Fraction de mole | Solvant                 | T °C | t minutes | Rdt p. 100 | Elb °C        | Référence |
|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------|------|-----------|------------|---------------|-----------|
| Benzaldéhyde      | Acétylène                     | 0,01             | NMP                     | — 30 | 60        | 71 (a)     | 153-155       | (14)      |
| Cyclopentanone    | »                             | 0,5              | THF                     | 0    | 60        | 85         | F = 166       | (14)      |
| Cétone de Michler | »                             | 0,15             | NMP                     | 20   | 60        | 90         | F = 54        | (17)      |
| Acétone           | Phénylacétylène               | 0,2              | THF                     | 0    | 10        | 75         | F = 94        |           |
| Benzophénone      | Ethoxy-1 propyne-2            | 0,01             | »                       | 20   | 5         | 85         | F = 142       |           |
| »                 | N,N.diméthylamino-1 propyne-2 | 0,01             | »                       | 20   | 5         | 94         |               |           |
| Acétaldéhyde      | Diacétylène                   | 0,2              | »                       | — 80 | 60        | 74         | 57-58°/0,8 mm | (34)      |
| Benzaldéhyde      | »                             | 0,1              | »                       | — 80 | 120       | 90 (a)     |               |           |
| Crotonaldéhyde    | »                             | 0,1              | »                       | — 80 | 60        | 33         | 85-90°/1 mm   |           |
| Cyclopentanone    | »                             | 0,1              | »                       | — 80 | 60        | 91 (b)     | 80-81°/0,1 mm | (36) (37) |
| Acétone           | »                             | 0,1              | »                       | — 80 | 60        | 85         | 71°/15 mm     | (34) (37) |
| Benzophénone      | »                             | 0,01             | Ether + NH <sub>3</sub> | — 30 | 30        | 98 (a)     | F = 58        |           |
| »                 | »                             | 0,01             | THF                     | —    | 60        | 70 (c)     |               |           |
| »                 | »                             | 0,01             | »                       | 0    | 15        | 81         | F = 86        | (8)       |
| Fluorénone        | Phényldiacétylène             | 0,01             | »                       | 0    | 15        | 49         | F = 120       | (8)       |

(a) Rendement déterminé par dosage de l'acétylénique dans le produit brut.

(b) Rendement déterminé par dosage de l'acétylénique dans le produit brut. Rendement en produit distillé : 45 p. 100.

(c) On arrive à isoler jusqu'à 25 p. 100 de glycol correspondant.

Amidure de sodium employé à la place de la potasse.

(28) Yu ZAI'KIND et H. A. AIZKOVITCH, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1939, **9**, 961.(29) W. CHODKIEWICZ, P. CADOT et A. WILLEMART, *C. R.*, 1954, **239**, 885.

*Préparation du di p. diméthylamino-phényl-1-1 propyne-2 ol-1.* — Dans un appareil de 250 cm<sup>3</sup> muni d'un agitateur, d'un tube d'amenée pour l'acétylène et d'un système permettant l'introduction d'une poudre, on place : 75 cm<sup>3</sup> de N. méthylpyrrolidone et 36 g (0,6 mole) de potasse anhydre. Après saturation par l'acétylène on introduit peu à peu en 15 minutes, 40,2 g (0,15 mole) de cétone de Michler en poudre, en veillant à éviter toute élévation de température. Le mélange réactionnel est alors abandonné 1 heure, sous agitation, à température ambiante. L'hydrolyse est faite par la glace ; l'alcool acétylénique cristallise. Après essorage, lavage à l'eau et au mélange benzène-essence (1 : 2) il pèse 39,9 g, Rdt p. 100 = 90 ; F = 166°. Recristallisation par dissolution dans le chloroforme (150 cm<sup>3</sup>) et reprécipitation par l'essence (300 cm<sup>3</sup>). F = 166°.

*Préparation de l'hexadiyne-1-3 ol-5.* — On condense 0,27 mole de diacétylène dans le mélange : tétrahydrofuranne 40 cm<sup>3</sup>, potasse anhydre 40 g. Après refroidissement à — 80°, on introduit goutte à goutte en agitant 8,8 g (0,2 mole) d'acétaldéhyde en solution dans 10 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. On hydrolyse après 1 heure par le minimum de glace et extrait à l'éther. Après avoir chassé l'éther, le produit distille : E<sub>0,8</sub> = 57-58<sup>(34)</sup>, poids : 14 g, Rdt p. 100 = 74, hydrogène acétylénique p. 100 : 98<sup>(3)</sup>.

1) *Préparation des glycols α'-acétyléniques. Condensation en un temps.* — Ce domaine a été largement exploré en séries mono<sup>(1)</sup>, di<sup>(20)</sup>, <sup>(38)</sup> et triacétylénique<sup>(39)</sup>, <sup>(40)</sup>. Nous l'avons étudié en série monoacétylénique surtout avec des cétones aromatiques dans le tétrahydrofuranne le temps de réaction est de l'ordre de 4 à 6 heures à température ambiante, d'une demi-heure à 50° ; il peut être ramené à 10-15 minutes par l'emploi de solvants amidés. Il est essentiel de n'utiliser aucun excès d'acétylène, ce qui présente une difficulté de mise en œuvre pour de petites quantités. Les rendements sont pratiquement quantitatifs : 95 p. 100 pour la benzophénone, 90 p. 100 pour la fluorénone.

Nous proposons le mode opératoire suivant : dans un mélange cétone (1 mole), potasse sèche (4 moles/mole), tétrahydrofuranne (1 litre/mole), on introduit lentement en agitant de l'acétylène (0,5 mole/mole). Après 4 à 6 heures d'agitation, le mélange réactionnel, très épais, est hydrolysé par la glace, lavé abondamment à l'eau puis au mélange tétrachlorure-essence. Le produit brut ainsi préparé est déjà presque pur.

*Condensation en deux temps.* — Cette technique permet la préparation de glycols dissymétriques. Elle peut conduire simultanément à

<sup>(38)</sup> R. KUHN et K. WALLENFELS, *Ber.*, 1938, **71**, 783 et 1510.

<sup>(39)</sup> R. KUHN et H. ZAHN, *Ber.*, 1951, **84**, 566.

<sup>(40)</sup> W. HUNSMANN, *Ber.*, 1950, **83**, 213.

l'obtention de glycols symétriques correspondants par le jeu des « phénomènes de permutation » (voir p. 15). Il est possible de limiter ces derniers : en favorisant la condensation par l'emploi d'agents de condensation puissants tels que l'amidure de potassium et en travaillant en solutions concentrées ; en ralentissant la décomposition par l'emploi de basses températures, en réduisant au minimum le temps de réaction et en choisissant parmi les deux alcools acétyléniques possibles, celui qui se coupe le moins facilement.

La méthode est excellente aussi bien pour la préparation des glycols symétriques que dissymétriques. Elle permet facilement la mise en œuvre de très faibles quantités de produits. Le tableau XIII résume les expériences que nous avons réalisées en utilisant les deux modes opératoires suivants :

*Méthode à la potasse.* — Dans le mélange tétrahydrofuranne (0,5 litre/mole), potasse (généralement 8 moles/mole), on introduit lentement, et sous agitation le mélange équimoléculaire de l'alcool acétylénique et de la cétone en solution tétrahydrofurannique (0,5 litre/mole), en refroidissant. L'agitation est maintenue jusqu'à fin de réaction. Après hydrolyse par la glace, le glycol, qui présente parfois des difficultés de cristallisation, peut être extrait à l'éther.

*Méthode à l'amidure de potassium.* — Dans le mélange : amidure de potassium préparé à partir du potassium <sup>(\*)</sup> (2 atomes par mole), ammoniac liquide (1 litre/mole) refroidi à  $-80^{\circ}$  et fortement agité, on introduit la solution tétrahydrofuranne (1 litre/mole) du mélange équimoléculaire de l'alcool acétylénique et de la cétone. L'hydrolyse est faite par une solution de chlorure d'ammonium.

B) DÉCOMPOSITIONS. — Nous avons effectué la décomposition : de glycols  $\alpha, \alpha'$ -mono et diacétyléniques pour obtenir les alcools, et celles des alcools tertiaires  $\alpha$  mono, di ou triacétyléniques pour préparer les carbures correspondants.

a) *Décomposition des glycols.* — Les carbonates de cæsium et de potassium sont les meilleurs agents de décomposition, car les hydroxydes alcalins sont en effet capables de décomposer à leur tour les alcools formés. Ceux-ci doivent être éliminés de façon continue au fur et à mesure de leur formation, généralement par distillation sous vide. On règle la pression de façon à avoir une température de distillation de l'alcool la plus basse possible, spécialement dans le cas des alcools diacétyléniques et des alcools monoacétyléniques diarylés. Seuls les composés à structure primaire ne se prêtent pratiquement pas à cette décomposition.

b) *Décomposition des alcools tertiaires.* — La présence d'un agent très basique est dans ce cas nécessaire : la soude, la potasse et le phénate de potassium donnent de bons résultats. Le composé acétylénique

TABLEAU XIII



| — R                                                                | n | Cétone                   | Agent de condensation | Moles/mole | Solvant                 | T °C | t minutes | Rdt p. 100 | Fusion °C | Solvant de cristallisation       | Référence |
|--------------------------------------------------------------------|---|--------------------------|-----------------------|------------|-------------------------|------|-----------|------------|-----------|----------------------------------|-----------|
| — C(OH)H <sub>2</sub>                                              | 1 | Benzophénone             | KOH                   | 8          | THF (a)                 | 50   | 60        | 95         | 152       | A. Toluène                       | (6), (26) |
| — CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                               | » | Fluorénone               | »                     | »          | »                       | 20   | 15 (b)    | 90         | 248       | A. Xylène                        | (6), (26) |
| — CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH               | » | Benzophénone             | »                     | 4          | »                       | »    | 5         | 83         | 112       | B. Benzène                       | (26)      |
| — C(OH)HCH <sub>3</sub>                                            | » | »                        | »                     | »          | »                       | »    | 10        | 75         | 105       | B. Benzène-cyclohexane           | (6)       |
| — C(OH)HC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                              | » | Fluorénone               | »                     | 8          | »                       | »    | 15        | 90         | 205       | A. Benzène-essence               | (31)      |
| — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                             | » | Benzophénone             | KNH <sub>2</sub>      | 2          | NH <sub>3</sub> + THF   | — 35 | 540       | 52         | 141       | A. Chloroforme                   | (42)      |
| — C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>               | » | »                        | KOH                   | 8          | THF                     | —    | 60        | 81         | 119       | A. Benzène-essence               | (43)      |
| — CH <sub>2</sub> COH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | » | Fluorénone               | »                     | »          | »                       | 20   | 240       | 89         | 137 (c)   | B. Benzène-essence               | (6)       |
| —                                                                  | » | pp', dibromobenzophénone | »                     | 10         | »                       | »    | 15        | 93         | 122 (d)   | B. CCl <sub>4</sub> -cyclohexane | (43)      |
| — CH <sub>2</sub> COH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | » | Benzophénone             | »                     | »          | »                       | »    | 120       | 97         | 164       | A. CCl <sub>4</sub>              | (43)      |
| — C(OH)H <sub>2</sub>                                              | 2 | Fluorénone               | »                     | 8          | »                       | »    | 1         | 39 (e)     | 140       | B. CCl <sub>4</sub> -essence     | (6)       |
| — C(OH)HCH <sub>3</sub>                                            | » | »                        | »                     | »          | »                       | »    | 3         | 84         | 150       | B. essence                       | (6)       |
| — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                             | » | Méthyléthylcétone        | KNH <sub>2</sub>      | 2          | NH <sub>3</sub> + éther | — 80 | 15        | 78         | 86        | B. essence                       | (6)       |
| »                                                                  | » | Fluorénone               | »                     | »          | NH <sub>3</sub> + THF   | »    | 30        | 85         | 153       | B. Benzène                       | (6)       |
| »                                                                  | » | »                        | KOH                   | 8          | THF                     | — 20 | 10        | 75 (f)     | »         | »                                | (6)       |
| — C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>               | » | »                        | KNH <sub>2</sub>      | 2          | NH <sub>3</sub> + THF   | — 60 | 60        | 90         | 152       | A. Benzène-essence               | (6), (20) |

A : cristallise dans le milieu ; B : extraction à l'éther.

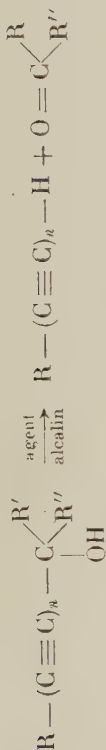
(a) le mélange réactionnel se solidifie rapidement, une agitation à la main semble nécessaire ; (b) la fluorénone fait exception dans la série des cétones di-arylés par sa réactivité vis-à-vis du propargylol ; (c) certains produits de cette classe ne cristallisent pas, ou seulement à l'état solvate. Pour leur transformation en butatriènes, voir (6) ; (d) pour d'autres glycols tétraaryls et leur transformation en cétones di-étyléniques, voir (43) ; (e) l'alcool de départ ne contient que 42 p. 100 d'acétylénique ; (f) les deux glycols symétriques ont pu être isolés en quantités de l'ordre de 6 p. 100.

(41) Yu ZAL'KIND et A. P. IRANOV, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1941, **11**, 803.

(42) A. T. BABAYAN, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1940, **10**, 480.

(43) W. J. CHODKIEWICZ et P. CABLOT, *C. R.*, 1956, **243**, 2092.

TABLEAU XIV



| Nom                         | R'                            | R''                           | Agent<br>alcadin                 | g/mole | Fract. de<br>mole | Rdt p. 100 | Eb °C          | Référence        |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------|-------------------|------------|----------------|------------------|
| Propargylol.                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 1      | 0,1               | 78         | 111-112        | (1)              |
| Butyne-1 ol-3               | CH <sub>3</sub>               | H                             | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 1      | 0,1               | 76         | 106            | (1)              |
| Méthyl-3 butyne-1 ol-3      | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 5      | 0,1               | 72         | 103            | (1)              |
| Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 5      | 0,025             | 88         | 180/18         | (20)             |
| Pentadiyne-1,3              | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | KOH                              | 0,3    | 0,3               | 80         | 76-78          | (44)             |
| Heptadiyne-1,3              | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OK | 2      | 0,05              | 80         | 58/70          | (45)             |
| Phényl-1 butadiyne-1,3      | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | NaOH                             | 2      | 0,05              | 75         | F : 4-5        | (34)             |
| Pentadiyne-2,4 ol-1         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 0 1    | 0,05              | 45 (*)     | 57-58/0,8 (**) | (34)             |
| Hexadiyne-1,3 ol-5          | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 2      | 0,05              | 64         | 71/15          | (36), (37)       |
| Méthyl-2 hexadiyne-3,5 ol-2 | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 2      | 0,1               | 92         | 50/15          | (34), (36), (37) |
| Ethoxy-1 pentadiyne-2,4     | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | KOH                              | 1      | 0,1               | 65         | F : 17         | (48)             |
| Heptatriyne-1,3,5           | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | KOH                              | 2      | 0,05              | 67         |                |                  |

(\*) Détermination par dosage.

(\*\*) Produit souillé de méthyl-2 hexadiyne-3,5 ol-2

(44) H. H. SCHLUBACH et V. WOLF, *Ann.*, 1950, 566, 141.(45) J. B. ARMITAGE, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1954, 147.(46) C. L. COOK, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2883.

vrai qui résulte de cette décomposition peut être purement hydrocarboné ou bien porter certaines fonctions : éther-oxyde par exemple.

Nous avons utilisé le mode opératoire suivant : la substance à décomposer, mélangée avec une faible proportion d'agent alcalin (1 g/mole) est chauffée sous vide, dans un petit appareil à distiller, à une température supérieure de 50° à celle du début de décomposition. La pression dépend de la température d'ébullition du produit formé. Une redistillation est en général nécessaire. Ces décompositions en série di- et surtout triacétyléniques présentent parfois des risques d'explosions soufflantes en fin d'opération. Le tableau XIV groupe les résultats de nos expériences (voir p. 16).

C) RÉACTIONS D'ÉCHANGE. — Nous les avons utilisées pour déplacer l'acétone d'« ols » acétyléniques diméthylés par des cétones diaromatiques avec des rendements très élevés. Dans le mélange : cétone aromatique (1 mole/OH), tétrahydrofuranne (0,5 litre/OH), potasse anhydre (5 moles/OH) refroidi au bain de glace et bien agité, on introduit lentement la solution de l'« ol » acétylénique dans le tétrahydrofuranne (0,5 litre/OH). En série diacétylénique la réaction est complète 15 minutes après retour à la température ambiante.

Cette méthode constitue un moyen d'accès rapide et commode aux « ols » diacétyléniques arylés. Elle utilise en effet des alcools et des glycols diacétyléniques qu'il est facile d'obtenir à partir du méthyl-

TABLEAU XV

| $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{R} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{R} + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ |            |           |                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|--------------------------------|
| R                                                                                                                                                                                                                                                   | Rdt p. 100 | F°        |                                |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2(\text{OH})-$                                                                                                                                                                                                      | 91<br>75   | 86<br>129 | ( <sup>6</sup> )<br>(chap. II) |

| $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + 2\text{Ar}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Ar}_2(\text{OH})\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{C}(\text{OH})\text{Ar}_2 + 2(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ |            |     |                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----|-------------------|
| Cétone aromatique                                                                                                                                                                                                                                                           | Rdt p. 100 | F°  |                   |
| Benzophénone. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                       | 88         | 147 | ( <sup>38</sup> ) |
| p. p'. dibromobenzophénone. . . . .                                                                                                                                                                                                                                         | 64         | 204 | ( <sup>30</sup> ) |
| Fluorénone. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                         | 87 (*)     | 267 | ( <sup>38</sup> ) |

(\*) Une quantité double de fluorénone est ici nécessaire.

TABLEAU XVI

*Analyses des produits nouveaux du chapitre premier.*

| Nom                                                                     | Formule brute                                                  | Théorie p. 100     | Trouvé p. 100 |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------|---------------|
| Di- <i>p</i> .N.diméthylaminophényl-1,1 propyne-2 ol-1 . . . . .        | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>                | N : 9,52           | 9,66          |
| Diphényl-1,1 éthoxy-4 butyne-2 ol 1 . . . . .                           | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>                 | C : 81,20 H : 6,76 | 81,31         |
| Diphényl-1,1 N.diméthylamino-4 butyne-2 ol-1 . . . . .                  | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> ON                             | pureté par acidim. | 98            |
| Octène-6 diène-1,3 ol-5. . . . .                                        | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O                                | pureté par dosage  | 99            |
| (Hydroxy 1 cyclopentyl)-1 butadiène 1,3 . . . . .                       | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O                               | d'acétylénique     | 100           |
| Triphényl-1,1,5 pentadiène-2,4 ol-1 . . . . .                           | C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O                              | C : 89,61 H : 5,20 | 89,24         |
| Biphénylène-1,1 pentène-2 diol-1,4 . . . . .                            | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                 | C : 81,60 H : 5,60 | 81,49         |
| Biphénylène-1,1 diphényl-4,4 butyne-2 diol-1,4. . . . .                 | C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                 | C : 86,69 H : 5,16 | 85,93         |
| Di- <i>p</i> .bromophényl 1,1 diphényl-5,5 pentène-2 diol-1,5 . . . . . | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | C : 61,94 H : 3,92 | 61,69         |
| Biphénylène-5,5 diphényl-1,1 pentène-2 diol-1,5 . . . . .               | C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>                 | C : 86,57 H : 5,47 | 86,34         |
| Biphénylène-1,1 hexadiène-2,4 diol-1,6 . . . . .                        | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                 | C : 83,07 H : 4,62 | 82,78         |
| Biphénylène-1,1 heptadiène-2,4 diol-1,6. . . . .                        | C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                 | C : 83,2 H : 5,11  | 83,0          |
| Diméthyl-2,7 nonadiène-3,5 diol-2,7. . . . .                            | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>                 | C : 73,33 H : 8,89 | 73,25         |
| Biphénylène-1,1 méthyl-6 heptadiène-2,4 diol-1,6 . . . . .              | C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>                 | C : 83,33 H : 5,56 | 83,17         |
| Ethoxy-1 pentadiène-2,4 . . . . .                                       | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O                                | pureté par dosage  | 97            |
| Heptadiène-1,3 . . . . .                                                | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                                  | d'acétylénique     | 94            |
| Biphénylène-1-1 phényl-5 pentadiène-2-4 ol-1 . . . . .                  | C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> O                              | C : 90,2 H : 4,57  | 90,29         |
|                                                                         |                                                                |                    | 4,80          |

butynol, produit commercial, par les réactions étudiées dans le chapitre II. Elle se prête bien aux opérations sur de faibles quantités.

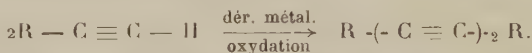
Le tableau XV résume les résultats obtenus, généralement sur des quantités de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-2}$  mole :

Les produits nouveaux cités dans le texte ont été groupés dans le tableau XVI où figurent également les résultats analytiques obtenus.

## CHAPITRE II

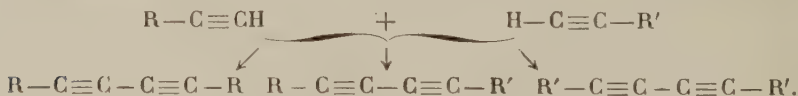
### Préparation de composés polyacétyléniques par réaction d'un bromo-1 acétylénique sur un acétylénique vrai.

I. — **Généralités.** — Les composés polyacétyléniques conjugués peuvent être préparés par oxydation duplicative de certains dérivés métalliques des composés acétyléniques vrais :



Les acétylures cuivreux ont été les plus utilisés <sup>(47)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(47)</sup>, <sup>(48)</sup>, <sup>(49)</sup>. leur oxydation peut être réalisée par l'air, l'oxygène, les ferricyanures, les sels cuivriques, l'eau oxygénée. Cette méthode qui conduit le plus souvent à de bons résultats en série aliphatique semble manquer de généralité à l'égard des composés aromatiques.

L'oxydation des organomagnésiens acétyléniques par l'iode <sup>(50)</sup>, <sup>(51)</sup> et celle des dérivés sodés par les permanganates <sup>(44)</sup> ont été proposées mais ont reçu peu d'utilisations. Ces procédés permettent l'obtention de composés symétriques contenant un nombre pair de triples liaisons conjuguées. La préparation de composés dissymétriques peut être réalisée par oxydation d'un mélange de deux dérivés cuivreux différents, mais conduit simultanément à l'obtention des deux composés symétriques possibles :



<sup>(47)</sup> A. W. JOHNSON, *The Acetylenic acids*, Arnold, 1950.

<sup>(48)</sup> K. BOWDEN, I. HEILBRONN, E. R. H. JONES et K. H. SARGENT, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1579.

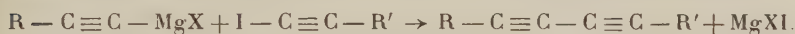
<sup>(49)</sup> J. B. ARMITAGE, C. L. COOK, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1998.

<sup>(50)</sup> J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2014.

<sup>(51)</sup> H. K. BLACK, D. H. S. HORN et B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1704.

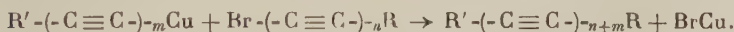
Ce principe a été mis en œuvre pour réaliser la synthèse de composés polyacétyléniques naturels et de corps de structures voisines <sup>(52)</sup>, <sup>(53)</sup>, <sup>(54)</sup>. Il convient de souligner que la séparation des trois polyacétylènes formés est généralement laborieuse et nécessite l'utilisation de l'analyse chromatographique, que les rendements relatifs peuvent varier énormément avec la réactivité des dérivés cuivreux mis en œuvre, et qu'en fin de compte les rendements en produits dissymétriques oscillent entre 3 et 35 p. 100 suivant les cas.

Une double décomposition entre un organomagnésien acétylénique et un halogéno-1 acétylénique (généralement l'iodure) <sup>(55)</sup>, <sup>(56)</sup>, <sup>(57)</sup> permet également la préparation de polyacétylènes dissymétriques :



Cette méthode nécessite généralement la présence d'une faible quantité de sels métalliques tels que : chlorure de cobalt, chlorure cuivreux. Dans ce dernier cas, il est fréquent de retrouver en fin de réaction des traces du dérivé cuivreux acétylénique ; il n'est pas impossible que ce soit là le véritable réactif participant à la double décomposition. En faveur de cette hypothèse, il faut mentionner une réaction parasite conduisant au doublement partiel du dérivé halogéné <sup>(58)</sup>.

Nous avons constaté <sup>(59)</sup> qu'il est possible de baser une méthode très générale de préparation de composés polyacétyléniques sur la double décomposition entre un dérivé cuivreux acétylénique et un bromo-1 acétylénique, suivant le schéma :



Il est apparu tout de suite que les chlorures ne se prêtaient pas à la réaction alors que les bromures et les iodures étaient très réactifs. Les bromures, faciles à préparer et conduisant aux meilleurs rendements, ont été les seuls utilisés dans le présent travail.

La double décomposition précédente libère dans le milieu réactionnel du bromure cuivreux susceptible d'entrer à nouveau en réaction en reformant du dérivé cuivreux acétylénique. Le sel cuivreux peut donc être introduit initialement en faible quantité et jouer un rôle cataly-

<sup>(52)</sup> F. BOHLMANN, *Angew. Chem.*, 1955, **67**, 389.

<sup>(53)</sup> J. BEER, *Wiadomosci chem.*, 1955, **9**, 460.

<sup>(54)</sup> J. D. BU'LOCK, *Quarterly Rev.*, 1956, 371.

<sup>(55)</sup> H. H. SCHLUBACH et V. FRANZEN, *Ann.*, 1951, **571**, 116.

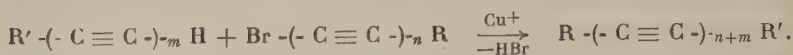
<sup>(56)</sup> V. GRIGNARD et H. PERRICHON, *Ann.*, 1924, **5**, 5.

<sup>(57)</sup> TCHE OU FAKI, *Thèse Lyon*, 1928.

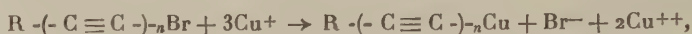
<sup>(58)</sup> V. FRANZEN, *Ber.*, 1954, **87**, 1148.

<sup>(59)</sup> W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *C. R.*, 1956, **241**, 1055.

tique. La réaction globale revient alors à une élimination d'acide bromhydrique qu'il faut neutraliser par un agent basique :



Cette synthèse s'accompagne d'une réaction secondaire due au caractère oxydant du dérivé bromé acétylénique à l'égard des ions cuivreux restant en solution. Ceux-ci passent à l'état d'ions cuivriques en même temps qu'il apparaît l'acétylénique et par conséquent le dérivé cuivreux correspond-ant :



qui par la double décomposition précédemment citée conduit au composé polyacétylénique symétrique correspondant au dérivé bromé :



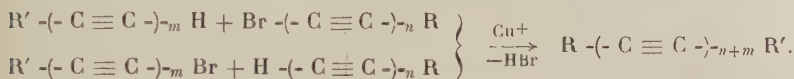
Cette réaction secondaire peut être utilisée pour la synthèse de polyacétylènes symétriques ; elle se révèle avantageuse dans le cas d'acétyléniques donnant des dérivés cuivreux peu réactifs ou peu solubles. Elle est réalisée simplement par attaque d'une solution d'un sel cuivreux par le dérivé bromé.

Dans la synthèse générale, nous utilisons toujours le sel cuivreux en quantité catalytique (1 à 10 p. 100 de la stœchiométrie). Or les ions cuivreux peuvent être facilement oxydés par l'air ou par le dérivé bromé acétylénique (voir réaction secondaire) ; dans l'un et l'autre cas, cette oxydation provoque l'arrêt de la réaction. S'il est facile d'éviter l'action de l'oxygène de l'air, il n'en est pas de même pour l'action du dérivé bromé toujours présent dans le milieu. Nous avons été conduit à ajouter, dans le milieu réactionnel, un réducteur ayant pour but de maintenir le cuivre en solution à l'état cuivreux. Les sels d'hydroxylamine et les sulfites alcalins nous ont donné des résultats satisfaisants. Nous avons dans la suite de ce travail généralement utilisé le chlorhydrate d'hydroxylamine à raison de 2 à 10 g par molécule.

**II. — Étude des facteurs de la réaction.** — Le grand nombre de réactions de double décomposition que nous avons réalisé nous a permis de déceler qualitativement l'influence des facteurs de la réaction. Nous examinerons successivement :

- Nature des composés acétyléniques : a) composé acétylénique vrai ; b) dérivé bromé acétylénique,
- Proportion de sel cuivreux,
- Agent basique,
- Température et temps.

1) NATURE DES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES. — Pour obtenir un composé polyacétylénique dissymétrique deux couples de réactifs au moins (le total  $n + m$  restant constant il est possible d'en imaginer d'autres) peuvent être mis en œuvre :



Le choix du couple à utiliser présente une certaine importance.

a) *Composé acétylénique vrai*. — La réactivité globale du composé acétylénique vrai est complexe et dépend en grande partie des propriétés de son dérivé cuivreux. En raison de l'utilisation de sel cuivreux en petite quantité, une faible solubilité du dérivé cuivreux est suffisante ; sa régénération continuelle pendant la réaction rend essentielle la solubilité de l'acétylénique dans le milieu réactionnel.

Nous verrons, p. 40, que la température minimum de réaction de l'acétylénique dépend de sa nature et doit traduire la réactivité du dérivé cuivreux correspondant. D'autre part, l'oxydabilité du milieu réactionnel dépend aussi de la structure de l'acétylénique ; les dérivés des diacétyléniques paraissent à température ambiante beaucoup moins oxydables que ceux des monoacétyléniques. Nous n'avons pas encore décelé exactement l'importance des facteurs précédents, aussi avons-nous préféré caractériser les composés acétyléniques par les rendements finals auxquels ils conduisent plutôt que par une réactivité dont ils dépendent peu. Les hydrocarbures aliphatiques (pentyne, hexyne) réagissent moins bien que les aromatiques (phénylacétylène). Un accroissement de la masse moléculaire présente un effet analogue ; le méthyl-2 butène-1 yne-3 donne des rendements beaucoup plus élevés que le *n*.amyl-3 octène-3 yne-1. L'acétylène et le diacétylène ne réagissent pas.

La présence d'une fonction influe sur le rendement final : la fonction alcool facilite la réaction ; les alcools tertiaires  $\alpha$ -aromatiques (diphényl-1-1 propyne-2 ol-1) moins que les aliphatiques (méthyl-2 butyne-3 ol-2 ; il en est de même en série  $\beta$  (butyne-3 ol-1 et diphényl-1-1 butyne-3 ol-1). Les amines aliphatiques réagissent bien (diméthylpropargylamine). Si l'acide  $\alpha$ -acétylénique (acide propiolique) se prête mal à la réaction, les homologues  $\beta$  (acide butyne-3 oïque) et  $\gamma$  (acide pentyne-4 oïque) donnent de bons résultats. Les esters (propargylacétate de méthyle, acétoxy-1 éthyne-1 cyclohexane) réagissent d'une façon satisfaisante (exception faite des propiolates qui réagissent trop facilement avec l'agent basique). Il en est de même du propiolamide. Il est intéressant de noter que les résultats précédents correspondent au classement des acétyléniques par réactivité dans la réaction d'éthynylation (chapitre premier), bien qu'avec un éventail beaucoup moins ouvert.

b) *Dérivé bromé acétylénique*. — D'une façon générale tous les bromo-1 acétyléniques présentent une grande réactivité à l'égard des dérivés cuivreux. A la différence de ce que nous avons constaté précédemment (dérivé cuivreux, éthynylation) la nature du radical fixé à l'autre extrémité du système de triples liaisons est rarement importante.

Certains dérivés bromés sont particulièrement oxydants, ce qui se traduit par une attaque facilitée des ions cuivreux favorisant la réaction secondaire. Cette oxydation du milieu réactionnel peut être estimée par l'importance de la consommation de sel d'hydroxylamine. A cet égard, les bromures monoacétyléniques (bromo-1 propyne) sont moins oxydants que les polyacétyléniques (bromo-1 pentadiyne-1-3); le dérivé bromé du méthylbutynol moins que celui du propargylol; celui de l'octadiyne-1-7 moins que celui de l'oxyde de propargyle. Ces différences mettent en évidence, dans les deux derniers exemples, l'influence défavorable d'une structure dérivant du propargylol.

c) *Choix du couple de réactifs*. — Le choix du couple de réactifs à mettre en œuvre dépend des remarques précédentes. Il faudra prendre de préférence : un acétylénique soluble, donnant facilement un

TABLEAU XVII

*Influence du couple réactionnel sur le rendement.*

| $R'-(C \equiv C)_n-Br + H-(C \equiv C)_m-R \xrightarrow{Cu^+} R'-(C \equiv C)_{-n+m} R$ |                                                          |   |   |                                   |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---|---|-----------------------------------|----------|
| R'                                                                                      | R                                                        | n | m | Rdt p. 100<br>Sel cuivreux p. 100 |          |
|                                                                                         |                                                          |   |   | 2 (*)                             | 100 (**) |
| $\begin{cases} C_6H_5- \\ (CH_3)_2C(OH)- \end{cases}$                                   | $\begin{cases} (CH_3)_2C(OH)- \\ C_6H_5- \end{cases}$    | 1 | 1 | 92                                | 73       |
|                                                                                         |                                                          |   |   | 87                                | 30       |
| $\begin{cases} HOCH_2- \\ (C_6H_5)_2C(OH)- \end{cases}$                                 | $\begin{cases} (C_6H_5)_2C(OH)- \\ HOCH_2- \end{cases}$  | 1 | 1 | 84                                | 38       |
|                                                                                         |                                                          |   |   | 84                                | 0        |
| $\begin{cases} HOCO- \\ C_6H_5- \end{cases}$                                            | $\begin{cases} C_6H_5- \\ HOCO- \end{cases}$             | 1 | 1 | 75                                |          |
|                                                                                         |                                                          |   |   | 26                                |          |
| $\begin{cases} CH_3CH_2CH_2- \\ HOCH_2- \end{cases}$                                    | $\begin{cases} HOCH_2- \\ CH_3CH_2CH_2- \end{cases}$     | 1 | 1 | 81                                |          |
|                                                                                         |                                                          |   |   | 64                                |          |
| $\begin{cases} (CH_3)_2C(OH)- \\ \text{»} \end{cases}$                                  | $\begin{cases} (C_6H_5)_2C(OH)- \\ \text{»} \end{cases}$ | 1 | 2 | 100                               |          |
|                                                                                         |                                                          |   |   | 86                                |          |

(\*) En présence d'ammoniaque.  
 (\*\*) En présence d'éthylamine.

dérivé cuivreux réactif, si possible soluble et un dérivé bromé peu oxydant.

Les acétyléniques portant des fonctions solubilisantes (alcools, acides, amines...) seront généralement utilisés sous forme de dérivé cuivreux (exception faite des premiers termes : propargylol, acide propiolique...) et les carbures sous forme de dérivé bromé. En fin de compte, c'est surtout sur le comportement du composé acétylénique et de son dérivé cuivreux que sera basé le choix. L'importance de ce dernier diminue considérablement avec la quantité de sels cuivreux mis en œuvre.

Ces remarques sont illustrées dans le tableau XVII.

2) PROPORTION DE SEL CUIVREUX. — Ce facteur présente une importance considérable. Il est vraisemblable que dans le milieu réactionnel, l'acétylénique, son dérivé cuivreux et les ions cuivreux sont en équilibre. Or, nous avons signalé précédemment une réaction secondaire due à l'oxydation par le dérivé bromé acétylénique des ions cuivreux ; il y a donc intérêt à maintenir leur concentration aussi faible que possible. C'est la raison principale qui nous a conduit à utiliser le sel cuivreux en « quantité catalytique ». Dans ces conditions, les ions cuivreux qui se libèrent par double décomposition rentrent dans le cycle en reformant du dérivé cuivreux ; leur concentration reste à peu près constante, mais toujours faible durant toute l'opération. Au contraire, l'emploi d'une quantité théorique de sel cuivreux (transformation complète au départ de l'acétylénique en dérivé cuivreux) conduit à une formation continue d'ions cuivreux dans le milieu réactionnel ; leur concentration augmentant avec le déroulement de la réaction favorisera de plus en plus la réaction secondaire.

Nous avons déterminé l'influence de la proportion de sel cuivreux dans la synthèse du diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6 à partir du bromo-1 propyne-1 ol-3 et du diphényl-1,1 propyne-2 ol-1.

|                              |     |    |    |    |
|------------------------------|-----|----|----|----|
| Sel cuivreux p. 100. . . . . | 0,4 | 2  | 10 | 50 |
| Glycol Rdt p. 100 . . . . .  | 12  | 84 | 72 | 60 |

Nous avons généralement adopté une proportion de l'ordre de 1 à 2 p. 100 de chlorure cuivreux.

S'il est bon de maintenir faible la concentration en sel cuivreux, il en est de même pour le dérivé bromé (réactif antagoniste) : d'où la nécessité d'une introduction lente et d'une bonne agitation.

Les considérations précédentes expliquent les mauvais rendements obtenus lors de l'emploi de dérivés cuivreux très insolubles (spécialement lors de l'utilisation de sel cuivreux en quantité théorique), et illustrent l'importance du choix du couple de réactifs antagonistes. Toutefois, l'emploi de sels cuivreux en quantité catalytique permet dans la plupart des cas l'élimination presque totale de la réaction secondaire et l'obtention de bons rendements.

3) AGENT BASIQUE. — Il joue un double rôle : a) il constitue un réactif neutralisant vis-à-vis de l'acide dégagé lors de la formation du dérivé cuivreux (quantité stœchiométrique de cuivre) et de l'acide bromhydrique formé par la réaction (quantité catalytique de cuivre) ; b) il modifie d'une façon considérable l'oxydabilité du milieu réactionnel et en particulier l'oxydabilité relative du dérivé cuivreux acétylénique et de l'ion cuivreux.

Les agents basiques les plus intéressants sont l'ammoniaque (utilisée traditionnellement dans la préparation des dérivés cuivreux acétyléniques) et surtout les amines. Nous avons déterminé l'influence de la nature de l'agent basique utilisé dans la synthèse du diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6. Les résultats sont groupés dans le tableau XVIII.

L'ammoniaque permet facilement la formation d'un dérivé cuivreux très réactif. Il rend en même temps le milieu très oxydable favorisant ainsi la réaction secondaire. Il ne peut être utilisé qu'avec une quantité stœchiométrique de cuivre. Les amines sont les agents basiques les plus intéressants.

TABLEAU XVIII

*Préparation du diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6  
à partir du bromo-1 propyne-1 ol-3 et du diphényl-1,1  
propyne-2 ol-1.  
Comparaison des agents basiques.*

| Agent basique          | Rdt p. 100 | Agent basique          | Rdt p. 100 |
|------------------------|------------|------------------------|------------|
| Ammoniaque . . . .     | 0          | Pyridine . . . . .     | 51         |
| Ammoniaque . . . .     | 38 (*)     | Diéthylamine . . . .   | 55         |
| Triéthylamine . . . .  | 42         | Butylamine . . . . .   | 72         |
| Triméthylamine . . . . | 42         | Isopropylamine . . . . | 72         |
| Ethanolamine . . . .   | 46         | Propylamine . . . . .  | 72         |
| Méthylamine . . . .    | 46         | Ethylamine . . . . .   | 72         |

(\*) Cuivre en quantité stœchiométrique. Proportion de chlorure cuivreux : 10 p. 100 ; Agent neutralisant à raison de 1,8 à 2 moles par mole de dérivé bromé ; chlorhydrate d'hydroxylamine : 10 g par mole ; température : 20° ; solvant : méthanol.

Les amines primaires sont plus favorables que les amines secondaires ou tertiaires. Le maximum d'efficacité est obtenu avec les amines primaires en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> ; notre choix s'est porté sur l'éthylamine. Ces amines rendent généralement le milieu peu oxydable, et facilitent ainsi le déroulement normal de la réaction et l'utilisation du cuivre en quantité catalytique. En outre les amines secondaires et tertiaires ne

peuvent être mises en œuvre que vers 30° à 40° contre 0° à 20° pour les amines primaires et conduisent à de moins bons rendements.

Nous avons fait varier la proportion d'éthylamine comme agent neutralisant (l'exemple du tableau XVIII) :

|                         |           |     |     |     |     |
|-------------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| Moles d'éthylamine/mole | . . .     | 1,3 | 1,7 | 2,5 | 3,4 |
| Glycol Rdt p. 100       | . . . . . | 64  | 72  | 73  | 77  |

Nous avons utilisé d'une façon générale la proportion de 1,8 mole par mole (soit 280 cm<sup>3</sup> de la solution aqueuse d'éthylamine commerciale à 33 p. 100). L'éthylamine peut être employée en solution organique (éther, méthanol, tétrahydrofuranne...) dans le cas d'acétyléniques peu solubles dans l'eau. Une partie de l'amine (celle qui agit uniquement comme réactif neutralisant, soit une mole par mole de dérivé bromé) peut être remplacée par une autre base : soude ou potasse, sans variation de rendement. Ces hydroxydes doivent cependant être introduits peu à peu au cours de la réaction.

L'emploi d'une partie de soude est recommandable dans le cas d'amines peu basiques (pyridine, et provoque une élévation notable du rendement. Nous avons essayé sans succès l'éthylènediamine et l'hydrazine. Les hydroxydes, les carbonates et les acétates alcalins utilisés seuls ne se prêtent pas à la réaction.

4) SOLVANT. — La solubilité complète de l'acétylénique dans le milieu réactionnel permet de limiter sinon de supprimer la réaction secondaire. Une solubilité mesurable du dérivé cuivreux y est également essentielle.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les solvants polaires. Nous avons employé : *l'eau* dans le cas des acétyléniques porteurs de fonctions alcools, acides, amines... ; *des alcools* (méthanol, éthanol) dans le cas d'acétyléniques portant des radicaux aryles et de beaucoup d'hydrocarbures ; *des éthers-oxydes* (éther, tétrahydrofuranne) dans le cas d'acétyléniques très peu solubles ; *des amides* (diméthylformamide, N-méthylpyrrolidone) dans le cas de dérivés cuivreux particulièrement insolubles et peu réactifs.

La quantité de solvant et le volume total de la solution offrent peu d'importance. Enfin, les différents solvants cités, de même que l'éther ou le tétrahydrofuranne, peuvent être utilisés pour diluer le dérivé bromé.

5) TEMPÉRATURE ET TEMPS. — La réaction de double décomposition est souvent rapide, presque instantanée ; sa durée n'est limitée que par la vitesse d'introduction du dérivé bromé. Elle s'accompagne d'un effet thermique qui permet de suivre son évolution.

Il existe un seuil de température qui dépend de l'agent basique et de la nature du dérivé acétylénique mis en œuvre. Nous pouvons don-

ner les règles empiriques suivantes (qui souffrent des exceptions : propargylol, oxyde de propargyle, *p*. nitrophénylacétylène...) :

| Nature de l'agent basique<br>(exemple du tableau XVIII) | Seuil de température |
|---------------------------------------------------------|----------------------|
| Ammoniaque. . . . .                                     | — 20° à — 25°        |
| Amines primaires . . . . .                              | — 10° à 10°          |
| Amines secondaires et tertiaires . . . . .              | 30° à 40°            |

| Nature de l'acétylénique<br>(éthylamine comme agent basique) | Seuil de température |
|--------------------------------------------------------------|----------------------|
| Monoacétyléniques . . . . .                                  | — 10° à 10°          |
| Ène-yne conjugués . . . . .                                  | 15° à 20°            |
| Diacétyléniques conjugués . . . . .                          | 15° à 20°            |
| Triacétyléniques conjugués . . . . .                         | 30° à 40°            |

Au-dessous des températures indiquées, la réaction secondaire peut encore avoir lieu. La température optimum se situe vers 10° à 20° au-dessus du seuil de température, la condensation y étant très rapide et la réaction secondaire négligeable. Par contre, en travaillant à des températures plus élevées on favorise encore la dernière réaction. Il y a intérêt à opérer aussi bas que possible avec les dérivés bromés oxydants.

III. — **Résultats.** — Nous avons appliqué cette méthode de synthèse à un grand nombre d'exemples et obtenu ainsi une série de composés, la plupart nouveaux, portant de part et d'autre d'un enchaînement polyacétylénique conjugué des fonctions très variées (carbures saturés, non saturés et aromatiques; alcools primaires, secondaires et tertiaires; amines; éthers-oxydes; amides, esters...) en position quelconque. Le nombre de triples liaisons de ces composés n'est limité que par la stabilité des réactifs mis en œuvre; nous nous sommes borné à la préparation de composés di, tri- et tétraacétyléniques. Les rendements sont très bons et se situent généralement entre 80 et 95 p. 100. Le tableau XIX résume les résultats obtenus.

Les composés diacétyléniques disubstitués sont généralement stables à température ambiante; exception faite de ceux qui renferment une fonction acide directement fixée sur le système de triples liaisons. Ils sont par contre souvent photosensibles: certains alcools primaires aliphatiques, certains acides rougissent rapidement à la lumière. Bien que la stabilité diminue un peu en série triacétylénique et beaucoup en série tétraacétylénique, nous avons pu généralement conserver les produits correspondants, à froid, dans des conditions convenables pendant plusieurs mois.

IV. — **Mode opératoire.** — L'étude précédente et le grand nombre de préparations que nous avons faites nous ont conduit à définir le mode opératoire suivant que nous avons mis en œuvre sur des quantités variant de 1 à  $5 \cdot 10^{-3}$  mole. Dans un récipient muni d'un agitateur efficace on introduit : 1/10 de mole du composé acétylénique (note 1); 28 cm<sup>3</sup> d'éthylamine en solution aqueuse à 33 p. 100 (environ 0,17 mole) (note 2); 0,1 à 0,2 g de chlorure cuivreux (1 à 2 p. 100 de la quantité théorique); 0,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (note 3).

Après homogénéisation et refroidissement généralement au bain de glace (note 4), on ajoute goutte à goutte : 1/10 de mole du dérivé bromé (éventuellement en solution). L'introduction totale dure 10 à 15 minutes; après cessation de l'effet thermique, on ajoute pour détruire l'excès de composés cuivreux : 1 g de cyanure de potassium. Le composé polyacétylénique formé est alors isolé par les moyens habituels.

*Note 1.* — Le composé acétylénique doit être introduit en solution organique s'il est insoluble dans l'eau (voir p. 39). Les acides peuvent être introduits sous forme de sels alcalins.

*Note 2.* — Dans le cas d'acétyléniques peu solubles dans l'eau, l'éthylamine peut être introduite en solution organique (voir p. 39). Une molécule supplémentaire est nécessaire dans le cas où l'un des réactifs porte une fonction acide libre.

*Note 3.* — L'introduction progressive au cours de la réaction du sel d'hydroxylamine permet de suivre les progrès de l'oxydation (coloration bleue des ions cuivriques).

*Note 4.* — Voir les températures données p. 39 et 40.

La colonne 10 du tableau XIX indique pour chaque exemple la méthode d'isolement et le solvant de recristallisation.

V. — **Préparation des bromo-1 acétyléniques.** — L'étude exposée dans le chapitre II nous a conduit à préparer un certain nombre de dérivés bromés acétyléniques. Nous avons toujours utilisé la réaction de l'hypobromite de sodium sur un composé acétylénique vrai :



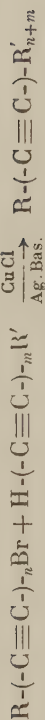
dont le principe a été donné par Strauss et ses collaborateurs <sup>(60)</sup>, <sup>(61)</sup>. Cette méthode d'halogénéation est bien connue et a fait déjà l'objet de travaux importants <sup>(62)</sup>, <sup>(63)</sup>.

<sup>(60)</sup> F. STRAUSS, L. KOLLEK et W. HEYN, *Ber.*, 1930, **63**, 1868.

<sup>(61)</sup> F. STRAUSS, L. KOLLEK et H. HAUPTMANN, *Ber.*, 1930, **63**, 1886.

<sup>(62)</sup> S. Y. PAN, L. MARKARIAN, W. N. McLAMORE et A. BAYLEY, *J. Pharmacol. Expt. Therap.*, 1953, **109**, 268.

<sup>(63)</sup> M. JULIA et J. M. SURZUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1615.

TABLEAU XIX (1<sup>re</sup> partie)

| N° | — R                                                               | n | — R'                                                                      | m | Solvant       | T °C | Rdt<br>p. 100 | F° C     | Solvant de<br>cristallisation  | Nom                                                         |
|----|-------------------------------------------------------------------|---|---------------------------------------------------------------------------|---|---------------|------|---------------|----------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1  | — CH <sub>3</sub>                                                 | 1 | — CH <sub>2</sub> (OH)                                                    | 1 | Eau           | 40   | 89            | 47       | B. Eb. 100°/15 mm              | Hexadiyne-2,4 ol-1.                                         |
| 2  | »                                                                 | 1 | — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 1 | »             | 20   | 93            | 45       | B. Eb. 95°/15 mm               | Méthyl-2 heptadiyne-3,5 ol-2.                               |
| 3  | »                                                                 | 1 | — C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                      | 1 | Méthanol      | »    | 90            |          | B. Eb. 180°/0,5 mm             | Diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 ol-1.                            |
| 4  | — CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | 1 | — CH <sub>2</sub> (OH)                                                    | 1 | Eau           | 45   | 81            |          | B. Eb. 118°-20°/15 mm          | Octadiyne-2,4 ol-1.                                         |
| 5  | »                                                                 | 1 | — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 1 | »             | 20   | 93            |          | B. Eb. 116°-18°/15 mm          | Méthyl-2 nonadiyne-3,5 ol-2.                                |
| 6  | — CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 1 | — C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)                  | 1 | Méthanol      | 10   | 83            |          | B. Eb. 150°-55°/1 mm           | (Acéthoxy-1 cyclohexyl)-1 nonadiyne-1,3.                    |
| 7  | »                                                                 | 1 | — CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>        | 1 | »             | »    | 89            |          | B. Eb. 123°-25°/15 mm          | Undécadiyne-4,6 oate de méthyle.                            |
| 8  | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                   | 1 | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pNO <sub>2</sub>                          | 1 | DMFA          | 40   | 79            | 110      | A. toluène                     | Phényl-1 p nitrophényl-4 butadiyne-1,3.                     |
| 9  | »                                                                 | 1 | — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 1 | Eau           | 20   | 92            | 56       | B. éther de pétrole            | Phényl-1 méthyl-5 hexadiyne-1,3 ol-5.                       |
| 10 | »                                                                 | 1 | — C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                      | 1 | Méthanol      | »    | 87            | 86       | B. cyclohexane                 | Triphényl-1,1,5 pentadiyne-2,4 ol-1.                        |
| 11 | »                                                                 | 1 | — C(OH)[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] | 1 | THF + éthanol | »    | 84            | 147      | B. chloroforme                 | Di(p-diméthylaminophényl)-1,1 phényl-5 pentadiyne-2,4 ol-1. |
| 12 | »                                                                 | 1 | — CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                        | 1 | Eau           | 25   | 86            |          | B. chlorhydrate                | Diméthylamino-5 phényl-1 pentadiyne-1,3.                    |
| 13 | »                                                                 | 1 | — CH <sub>2</sub> COOH                                                    | 1 | »             | 20   | 82            | 157      | A. chloroforme                 | Phényl-1 hexadiyne-1,3 oïque-6.                             |
| 14 | »                                                                 | 1 | — CO(NH <sub>2</sub> )                                                    | 1 | DMFA          | < 10 | 76            | 170 déc. | A. acétone + CHCl <sub>3</sub> | Phényl-1 pentadiyne-1,3 amide-5.                            |
| 15 | — CH <sub>2</sub> (OH)                                            | 1 | — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pNO <sub>2</sub>                          | 1 | »             | 40   | 80            | 168      | »                              | p nitrophényl-1 pentadiyne-1,3 ol-5.                        |
| 16 | »                                                                 | 1 | — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 1 | Eau           | 20   | 90            |          | B. Eb. 136°-40°/0,1 mm         | Méthyl-6 heptadiyne-2,4 diol-1,6.                           |
| 17 | »                                                                 | 1 | — C(OH)H(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                                  | 1 | Méthanol      | »    | 92            | 80       | A. chloroforme                 | Phényl-1 hexadiyne-2,4 diol-1,6.                            |
| 18 | »                                                                 | 1 | — C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                      | 1 | »             | 20   | 84            | 129      | B. chloroforme                 | Diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6.                        |
| 19 | — C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                            | 1 | — C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>                        | 1 | NMP           | 40   | 87            | 178      | »                              | Méthyl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6.                          |

TABLEAU XIX (2<sup>e</sup> partie)

|    | I                                                        | Méthanol | 20            | 94 | 120      | A. chloroforme                      | Méthyl-5 (hydroxy-1 cyclopentyl)-1 hexadiyne-1,3 ol-5.               |
|----|----------------------------------------------------------|----------|---------------|----|----------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 21 | $\text{I} - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$          | I        |               |    |          |                                     |                                                                      |
| 22 | "                                                        | I        | THF + éthanol | 88 | 147      | B. toluène                          | Dip diméthylamino-phényl-1,1 méthyl-6 heptadiyne-2,4 diol-1,6.       |
| 23 | "                                                        | I        | Méthanol      | 85 |          | B. f.b. 100° 103°/0,1 mm            | Méthyl-6 éthoxy-1 heptadiyne-2,4 ol-6.                               |
| 24 | "                                                        | I        | Eau           | 97 | 102      | A. chloroforme                      | Diméthylamino-1 méthyl-6 heptadiyne-2,4 ol-6.                        |
| 25 | "                                                        | I        | "             | 96 | 126      | B. éther + $\text{CCl}_4\text{H}$   | Méthyl-7 octadiyne-3,5 ol-7 oïque.                                   |
| 26 | "                                                        | I        | DMFA          | 77 | 150      | B. acétone + $\text{CCl}_4\text{H}$ | Méthyl-6 heptadiyne-2,4 ol-6 amide.                                  |
| 27 | $\text{I} - \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | I        | Méthanol      | 83 | 86       | B. essence + $\text{CCl}_4\text{H}$ | Diphényl-1,1 méthyl-6 heptadiyne-2,4 diol-1,6.                       |
| 28 | "                                                        | I        | "             | 97 | 149      | A. benzène                          | Tétraphényl 1,1,6,6 hexadiyne-2,4 diol-1,6.                          |
| 29 | "                                                        | I        | THF + éthanol | 86 | 184      | A. DMFA + éthanol + eau             | Diphényl 1,1 di (p diméthylamino-phényl)-6,6 hexadiyne-2,4 diol-1,6. |
| 30 | "                                                        | I        | Méthanol      | 91 | 153      | B. chloroforme                      | Biphénylène-1,1 diphenyl-6,6 hexadiyne-2,4 diol-1,6.                 |
| 31 | "                                                        | I        | "             | 90 | 169      | A. chloroforme                      | Diphényl-1,1 diméthylamino-6 hexadiyne-2,4 ol-1.                     |
| 32 | "                                                        | I        | "             | 93 | 138      | A. éther + chloroforme              | Diphényl-1,1 heptadiyne-2,4 ol-1 oïque-7.                            |
| 33 | "                                                        | I        | NMP           | 5  | 170      | A. acétone + chloroforme            | Diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 ol-1 amide-6.                             |
| 34 | "                                                        | I        | Méthanol      | 90 | 93       | B. chloroforme                      | Diphényl-1,1 éthoxy-6 hexadiyne-2,4 ol-1.                            |
| 35 | $\text{I} - \text{COOH}$                                 | I        | NMP           | 75 | 148 déc. | A. + cyclohexane                    | Phényl-1 pentadiyne-1,3 oïque-5.                                     |
| 36 | "                                                        | I        | Eau           | 84 | 135      | B. " "                              | Hexadiyne-2,4 ol-6 oïque.                                            |
| 37 | "                                                        | I        | "             | 94 | 80       | B. éther + chloroforme              | Heptadiyne-2,4 ol-7 oïque.                                           |
| 38 | "                                                        | I        | "             | 95 | 117      | B. chloroforme + cyclohexanone      | Méthyl-6 heptadiyne-2,4 ol-6 oïque.                                  |
| 39 | "                                                        | I        | "             | 65 | 102 déc. | B. éther + chloroforme              | Diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 ol-1 oïque-6.                             |
| 40 | "                                                        | I        | Méthanol      | 93 | 160 déc. | A. " "                              | Diphényl-1,1 heptadiyne-3,5 ol-1 oïque-7.                            |
| 41 | $\text{I} - \text{CH}_3$                                 | 2        | "             | 20 | 25       | B. éther + éther de pétrole         | Méthyl-2 nonatriyne-3,5,7 ol-2.                                      |

A : cristallise dans le milieu ; B : extraction par un solvant ; éther, tétrahydrofurane, chloroforme.

Les analyses correspondant aux composés préparés et les références des produits déjà décrits sont groupées dans le tableau XIX bis.

TABLEAU XIX (3<sup>e</sup> partie)

| N <sup>o</sup> | — R                                                  | n | — R'                                                                                 | m | Solvant          | T °C | Rdt<br>p. 100 | F °C      | Solvant de<br>crystallisation   | Nom                                               |
|----------------|------------------------------------------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------|---|------------------|------|---------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------------------------|
| 42             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 1 | C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                 | 2 | Méthanol         | 20   | 95            | 79        | B. chloroforme<br>+ cyclohexane | Méthyl-7 phényl-1 octatriyne-1,3,5 ol-7.          |
| 43             | "                                                    | 1 | C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                   | 2 | "                | "    | 94            | 83        | B.                              | Triphényl-1,1,7 heptatriyne-2,4,6 ol-1.           |
| 44             | CH <sub>2</sub> OH                                   | 1 | CH <sub>3</sub>                                                                      | 2 | "                | 30   | 97            | 93        | A. chloroforme + éther          | Octatriyne-2,4,6 ol-1.                            |
| 45             | "                                                    | 1 | C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                                                 | 2 | "                | 20   | 94            | 90        | B. chloroforme                  | (Hydroxy-1 cyclopentyl)-1 hepta-                  |
| 46             | "                                                    | 1 | C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                   | 2 | "                | "    | 99            | 166       | + cyclohexane                   | triyne-1,3,5 ol-7.                                |
| 47             | C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 1 | C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                 | 2 | "                | "    | 99            | 156       | B. chloroforme                  | Diphényl-1,1 octatriyne-2,4,6 diol-1,8.           |
| 48             | "                                                    | 1 | C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                   | 2 | "                | "    | 99            | 145       | A.                              | Diméthyl-2,9 dëcatriyne-3,5,7 diol-2,9.           |
| 49             | C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   | 1 | C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                   | 2 | "                | "    | 99            | 145       | B.                              | Diphényl-1,1 méthyl-8 nonatriyne-2,4,6 diol-1,8.  |
| 50             | "                                                    | 1 | C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                   | 2 | "                | "    | 96            | 160       | A.                              | Tétraphényl-1,1,8,8 octatriyne-2,4,6 diol-1,8.    |
| 51             | CH <sub>3</sub>                                      | 1 | C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                   | 2 | "                | "    | 98            | 142       | B.                              | Biphénylène-1,1 diphényl-8,8 octa-                |
| 52             | "                                                    | 2 | C(OH)[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | 1 | THF              | "    | 94            | 117       | B. chloroforme                  | triyne-2,4,6 diol-1,8                             |
| 53             | "                                                    | 2 | CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                     | 1 | + éthanol<br>Eau | "    | 91            |           | + éther de pétrole              | Di(p,diméthylaminophényl)-1,1 octa-               |
| 54             | "                                                    | 2 | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH                                                 | 1 | "                | "    | 86            | 177       | B. trsf. chlorhydrate           | triyne-2,4,6 ol-1.                                |
| 55             | "                                                    | 2 | CH = CHCH <sub>2</sub> OH                                                            | 1 | "                | "    | 95            | 129       | B. chloroforme                  | Diméthylamino-1 octatriyne-2,4,6.                 |
| 56             | C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 2 | CH = CHCOOH                                                                          | 1 | "                | "    | 88            | 240 expl. | A. acétone + chloroforme        | Décène-2 (trans) triyne-4,6,8 ol-1.               |
| 57             | "                                                    | 2 | CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>                                                | 2 | Méthanol         | 30   | 91            | 93        | B. éther + éther de pétrole     | Décène-2 (trans) triyne-4,6,8 ol-1.               |
| 58             | "                                                    | 2 | CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>                                                | 2 | "                | "    | 90            | 90        | B. chloroforme                  | Méthyl-2 undécatriyne-3,5,7,9 ol-2.               |
| 59             | (CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1/2 | 2 | C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                                                 | 2 | "                | 25   | 92            | 167       | + cyclohexane                   | Méthyl-2 tridécatriyne-3,5,7,9 diol-2,12.         |
| 60             | (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 1/2  | 1 | CH <sub>2</sub> COOH                                                                 | 1 | Eau              | 20   | 89            | 140 expl. | A. chloroforme + THF            | (Hydroxy-1 cyclopentyl)-1 méthyl-9                |
|                |                                                      | 1 | C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                 | 1 | "                | 30   | 91            | 115       | A. acétone + chloroforme        | Oxyde d'heptadiyne-2,4 ol-9.                      |
|                |                                                      |   |                                                                                      |   |                  |      |               |           | B. chloroforme                  | Diméthyl-2,15 hexadécatriyne-3,5,11,13 diol-2,15. |

A : cristallise dans le milieu ; B : extraction par un solvant : éther, tétrahydrofurane, chloroforme.  
Les analyses correspondant aux composés préparés et les références des produits déjà décrits sont groupées dans le tableau XIX bis.

TABLEAU XIX (bis)

| N <sup>o</sup> | Form.<br>brute                                   | Analyse (ou référence) |          | F <sup>o</sup> rm.<br>brute | N <sup>o</sup>                                                | Analyse (ou référence)  |          | Form.<br>brute | N <sup>o</sup>                    | Analyse (ou référence)            |                                                  |                         |          |
|----------------|--------------------------------------------------|------------------------|----------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------|----------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|----------|
|                |                                                  | Théorie p. 100         |          |                             |                                                               | Théorie p. 100          |          |                |                                   | Théorie p. 100                    |                                                  | Théorie p. 100          |          |
| 1              | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O                 | C = 76,60              | H = 6,38 | 21                          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>                | C = 75,00               | H = 8,33 | 41             | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O | C = 82,19                         | H = 6,84                                         |                         |          |
| 2              | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O                 | C = 78,69              | H = 8,20 | 22                          | C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | N = 7,44                | 75,12    | 8,41           | 42                                | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O | C = 86,57                                        | H = 5,76                |          |
| 3              | C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O                | C = 87,79              | H = 5,60 | 23                          | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                | C = 72,28               | H = 8,43 | 72,15          | 8,63                              | 43                                | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O                | C = 90,36               | H = 4,81 |
| 4              | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O                 | C = 78,77              | H = 8,19 | 24                          | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ON                            | pureté par acidimétrie  |          | 98             |                                   | 44                                | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O                 | C = 82,20               | H = 5,08 |
| 5              | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O                | C = 80,00              | H = 9,33 | 25                          | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>                 | »                       |          | 99,5           |                                   | 45                                | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>   | C = 76,60               | H = 6,38 |
| 6              | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>   | C = 78,04              | H = 8,94 | 26                          | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N               | N = 9,27                | 9,19     |                |                                   | 46                                | C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>   | C = 83,92               | H = 4,89 |
| 7              | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | C = 75,00              | H = 8,33 | 27                          | C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>                | C = 82,75               | H = 6,13 | 82,40          | 6,45                              | 47                                | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>   | C = 84,07               | H = 5,73 |
| 8              | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N  | N = 5,66               | 5,93     | 28                          | C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>                | N = 5,60                | 6,01     |                |                                   | 48                                | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>   | C = 88,07               | H = 4,58 |
| 9              | C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O                | C = 84,78              | H = 6,51 | 29                          | C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | Cl = 10,90 (chlorhydr.) | 10,90    |                |                                   | 49                                | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>   | N = 7,86                |          |
| 10             | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O                | C = 82,23              | H = 6,59 | 30                          | C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                | pureté par acidimétrie  |          | 100            |                                   | 50                                | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>   | Cl = 19,55 (chlorhydr.) |          |
| 11             | C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> ON <sub>2</sub>  | Cl = 16,18             | 16,02    | 31                          | C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ON                            | N = 5,09                | 4,93     |                |                                   | 51                                | C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N | pureté par acidimétrie  |          |
| 12             | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N                | pureté par acidimétrie |          | 32                          | C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                | C = 82,76               | N = 6,21 | 82,98          | 6,13                              | 52                                | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N                | pureté par acidimétrie  |          |
| 13             | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | N = 8,28               | 99,5     | 33                          | C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N              | »                       |          | 101            |                                   | 53                                | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | C = 83,33               |          |
| 14             | C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> ON                | N = 6,96               | 8,21     | 34                          | C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>                | pureté par acidimétrie  |          | 100            |                                   | 54                                | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | C = 84,70               |          |
| 15             | C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N  | C = 69,66              | H = 7,24 | 35                          | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                | »                       |          | 99,5           |                                   | 55                                | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | C = 78,50               |          |
| 16             | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>    | C = 77,42              | H = 5,38 | 36                          | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>                  | »                       |          | 99,5           |                                   | 56                                | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | C = 80,00               |          |
| 17             | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | C = 82,44              | H = 5,34 | 37                          | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>                  | »                       |          | 100            |                                   | 57                                | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | pureté par acidimétrie  |          |
| 18             | C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>   | N = 6,11               | 6,08     | 38                          | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>                 | »                       |          | 99             |                                   | 58                                | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | C = 80,00               |          |
| 19             | C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N | C = 71,05              | H = 7,90 | 39                          | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>                | »                       |          | 99             |                                   | 59                                | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | pureté par acidimétrie  |          |
| 20             | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>    |                        |          | 40                          | C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                | »                       |          | 99             |                                   | 60                                | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>   | C = 80,00               |          |

Certains produits polyacétyléniques instables n'ont pu fournir des analyses correctes, ni même reproductibles sur le même échantillon.

TABLEAU XX

Préparation des bromo-1 acétyléniques.

| Composé                                         | Fr. de mole | Solvant  | T °C | t minutes | Rdt p. 100 | Eb °C      | F °C | Form. brute                                                    | Dos. de Br p. 100 (f) | Référence |
|-------------------------------------------------|-------------|----------|------|-----------|------------|------------|------|----------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| Bromo-1 propyne-1                               | 1           |          | 20   | 180       | 83 (a)     | 64,66      |      | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Br                               | 98                    | (63)      |
| Bromo-1 pentyne-1                               | 0,1         |          | »    | 450       | 92         | 119        |      | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> Br                               | 98                    | (36)      |
| Bromo-1 hexyne-1                                | 0,1         | Pyridine | »    | 180       | 75         | 70°/65 mm  |      | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Br                               | 97                    | (66)      |
| Dibromo-1,8 octadiène-1,7                       | 0,1         | Ether    | »    | 440       | 80 (b)     |            | 20   | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>                  | 95                    |           |
| Brométhynyl-1 cyclohexène-1                     | 0,1         | Ether    | »    | 600       | 82         | 60°/0,1 mm |      | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Br                               | 99                    |           |
| Bromophénylacétylène                            | 0,1         |          | »    | 240       | 83         | 85°/3 mm   |      | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Br                               | 99,5                  | (64)      |
| Bromo-1 pentadiène-1,3                          | 0,1         |          | »    | 10        | 99         |            | 5,10 | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> Br                               | 98 (c)                |           |
| Bromo-1 heptadiène-1,3                          | 0,02        | Ether    | »    | 120       | 92         |            |      | C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> Br                               | 89 (c)                |           |
| Bromo-1 propyne-1 ol 3.                         | 1           |          | 0    | 120 (d)   | 76         | 72°/15 mm  |      | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> BrO                              | 100                   |           |
| Bromo-1 butyne-1 ol-3                           | 0,2         |          | »    | 15 (d)    | 65         | 68°/15 mm  |      | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> BrO                              | 98                    |           |
| Brométhynyl-1 cyclohexanol-1                    | 0,1         |          | »    | 10 (d)    | 89         | 70°/20 mm  |      | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> BrO                              | 100,5                 | (60)      |
| Bromo-3 diphenyl-1,1 propyne-2 ol-1             | 0,1         | Ether    | 20   | 10        | 99         |            | 56   | C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> BrO                             | 99                    | (60)      |
| Bromo-1 butyne-1 ol-4                           | 0,2         | Ether    | »    | 120       | 99         |            | 48   | C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> BrO                            | 98,5                  |           |
| Bromo-1 pentyne-1 ol 5                          | 0,2         |          | »    | 15 (d)    | 78         | 80°/15 mm  |      | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> BrO                              | 100,5                 |           |
| Dibromo-1,8 diméthyl-3,6 octadiène-1,7 diol-3,6 | 0,1         | Ether    | »    | 15 (d)    | 91         | 97°/15 mm  |      | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> BrO                              | 101                   |           |
| Bromo-1 méthyl-5 hexadiène-1,3 ol-5             | 0,1         | Ether    | 20   | 5         | 98         |            | 95   | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 100                   |           |
| Oxyde de bromo-3 propyne-2 yl-1                 | 0,1         | Ether    | »    | 2         | 98         |            | 54   | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> BrO                              | 100                   |           |
| Bromo-1 propyne-1 oïque-3                       | 0,1         |          | »    | 15        | 99         |            | 30   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O                | 100                   |           |
| Bromopropiolate de méthyle                      | 0,05        |          | 0    | 15        | 75         |            | 84   | C <sub>3</sub> HBrO <sub>2</sub>                               | 93 (e)                | (60)      |
| Acétate de brométhynyl-1 cyclohexyle            | 0,1         |          | -5   | 5         | 65         | 88°/100 mm |      | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> Or               | 98                    |           |
|                                                 |             |          | 20   | 60        | 96         |            |      | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>2</sub>               | 94 (c)                |           |

(a) Rendement calculé par rapport au dibromopropane; (b) L'acétylénique non transformé est éliminé sous forme du dérivé argentique; (c) Dosage effectué sur le produit brut; (d) La durée de la réaction est déterminée par la vitesse d'introduction de l'hyponitrite tout excès de ce réactif est à éviter; (e) Dosage acidimétrique: 93 p. 100, produit hydraté (60); (f) Méthode de dosage non encore publiée, basée sur le principe des réactions du chapitre II.

(63) J. NEF, *Ann.*, 1899, **308**, 312.(65) J. LOEWENTH, J. LOSEN et A. DIERICH, *Ber.*, 1927, **60**, 950.(66) D. J. PFLAUM et M. H. WENZKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1106.

Nous avons généralement procédé de la façon suivante en opérant sur 0,1 à 1 mole : dans une solution d'hypobromite de sodium (préparée à partir de 50 g environ de glace, 25 cm<sup>3</sup> de soude 10 N et 5,5 cm<sup>3</sup> de brome (excès de 5 p. 100)) on introduit : 1/10 de mole du composé acétylénique vrai. Ce mélange est agité généralement à température ambiante pendant un temps double de celui que met la couche organique à descendre au fond du ballon (densité élevée des premiers termes des dérivés bromés). Le dérivé bromé est isolé par décantation ou extraction à l'éther. Les rendements bruts sont élevés, les produits peuvent être purifiés suivant les cas par recristallisation ou distillation.

Dans la plupart des cas, nous avons pu utiliser les produits bruts pour la synthèse des composés polyacétyléniques.

*Remarques.* — L'emploi d'un solvant : éther ou pyridine, est utile dans le cas d'acétyléniques solides ou peu solubles dans l'eau. Dans le cas de composés oxydables (propargylol, alcools primaires et secondaires, acide propiolique...), il est indispensable d'ajouter l'hypobromite peu à peu à l'acétylénique refroidi. La distillation, et surtout la redistillation lente de certains dérivés bromés (propyne, propargylol...) ont provoqué des explosions soufflantes. Le tableau XX rassemble les dérivés bromés déjà décrits ou nouveaux, que nous avons préparés.

Il ressort de ce tableau que la facilité de préparation des dérivés bromés est très variable. Il est intéressant de noter (voir p. 14) que les classements des composés acétyléniques par réactivité lors de la bromuration et lors de l'éthynylation, varient dans le même sens et traduisent la mobilité de l'hydrogène acétylénique.

Les dérivés bromés monoacétyléniques se conservent généralement bien ; ceux qui dérivent de polyacétyléniques ou d'ènes-yne conjugués sont beaucoup moins stables et se résinifient relativement rapidement. Les dérivés bromés légers sont doués d'odeurs désagréables et paraissent toxiques.

## CONCLUSION

Les principaux résultats apportés par ce travail sont les suivants :

1) **Réaction d'éthynylation.** — Une étude de la réversibilité du système réactionnel nous a permis de mettre en lumière l'influence prépondérante de quelques facteurs sur l'évolution de ce système.

L'agent de condensation forme dans le milieu réactionnel les dérivés métalliques des « ols » acétyléniques, qui sont les véritables intermédiaires des réactions (p. 6). Les amidures sont des agents puissants qui agissent en quantité stœchiométrique, alors que la potasse doit être

utilisée en gros excès (p. 9). Il est intéressant de noter que ces quantités sont en rapport avec celles qui sont nécessaires à la salification des « ols » déjà formés (p. 10).

Nous avons montré qu'un défaut d'agent alcalin provoque une décomposition de ces « ols » (p. 11).

Nous avons déterminé l'ordre de grandeur des réactivités des principaux composés acétyléniques et des cétones les plus courantes en mesurant leur temps de demi-condensation (tableaux VI et VII, p. 13 et 14), et les vitesses de décomposition de certains « ols » (tableau VIII, p. 15).

Un classement des solvants (tableau X, p. 21) et la mesure de leur pouvoir dissolvant à l'égard des « olates » nous a permis de montrer les qualités exceptionnelles des amides disubstitués.

Nous avons appliqué les résultats obtenus à la détermination des meilleures conditions pour faire, tant en série mono qu'en série diacétylénique, *des condensations* (p. 24), préparation d'alcools et de glycols, *des décompositions* (p. 27) soit en solution, soit par chauffage à sec : fournissant des alcools et des carbures, *des échanges* (p. 30).

Les produits nouveaux obtenus sont groupés dans le tableau XVI (p. 31).

## 2) *Préparation nouvelle de substances polyacétyléniques conjuguées.*

— La méthode de synthèse que nous proposons semble la plus générale actuellement pour la préparation de composés polyacétyléniques conjugués. Elle peut fournir des composés symétriques et dissymétriques, dont le nombre de triples liaisons n'est limité que par la stabilité des produits mis en œuvre. Les molécules ainsi obtenues peuvent porter des fonctions diverses : carbures saturés, non saturés ou aromatiques, alcools primaires, secondaires ou tertiaires, amines, acides, amides, esters... en positions quelconques (avec toutefois quelques exceptions).

Nous avons étudié les facteurs de la réaction : la nature des réactifs acétyléniques (p. 35), la proportion de sel cuivreux (p. 37), l'agent basique (p. 38), la température (p. 38). Un choix judicieux de ces facteurs nous a permis d'éliminer pratiquement une réaction secondaire qui provoque le doublement du bromo-1 acétylénique sous l'influence des ions cuivreux (p. 34). La mise en œuvre de notre méthode est facile et rapide; les rendements obtenus sont très bons (80 à 95 p. 100 généralement). Nous avons ainsi préparé plus d'une cinquantaine de produits nouveaux en nous bornant aux séries di-, tri- et tétraacétyléniques (tableau XIX, p. 42).

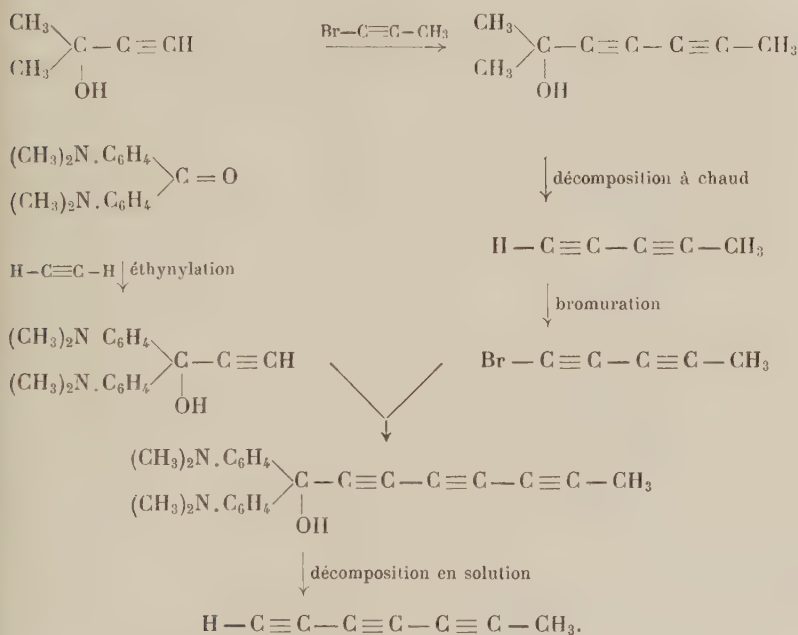
La nécessité d'utiliser intermédiairement des dérivés bromés acétyléniques nous a conduit à préparer quelques composés nouveaux dans cette série (tableau XX, p. 46).

L'utilisation combinée des méthodes précédentes constitue un moyen de synthèse d'une grande généralité pour l'obtention de composés polyacétyléniques vrais et substitués.

La plupart d'entre eux ont une structure difficilement accessible actuellement par une autre voie.

La réaction d'éthynylation permet, par condensation ou décomposition, d'obtenir des composés acétyléniques vrais (carbures, alcools...) qui peuvent servir de matières premières pour la synthèse de substances polyacétyléniques conjuguées. Les « ols » polyacétyléniques ainsi obtenus sont à leur tour des matières premières pour la préparation de composés acétyléniques vrais par décomposition. Cette réaction de récurrence est limitée par la stabilité des produits.

Le schéma suivant, relatif à une préparation, réellement faite au laboratoire, du méthyltriacétylène montre les possibilités de cette combinaison :



Enfin, les transformations qui peuvent être effectuées sur les polyacétyléniques (hydrogénation, hydratation...) permettent d'obtenir facilement toute une série de composés au moins bifonctionnels, à chaîne linéaire ou ramifiée.

De cette façon, la combinaison de méthodes que nous proposons dépasse le cadre des seuls composés acétyléniques.

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                           | Pages |
|-----------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION .....                                        | 1     |
| CHAPITRE PREMIER. — <i>Réaction d'éthynylation</i> .....  | 2     |
| I. — GÉNÉRALITÉS .....                                    | 2     |
| II. — ÉTUDE DES FACTEURS .....                            | 5     |
| 1) <i>Agent de condensation ou de décomposition</i> ..... | 5     |
| A) Salifications .....                                    | 6     |
| a) des groupes hydroxyles .....                           | 6     |
| b) des hydrogènes acétyléniques .....                     | 8     |
| B) Comparaison des agents de condensation.....            | 8     |
| C) Comparaison des agents de décomposition.....           | 11    |
| 2) <i>Réactifs</i> .....                                  | 12    |
| A) Réactivité à la condensation .....                     | 12    |
| a) réactivité des cétones .....                           | 13    |
| b) réactivité des acétyléniques .....                     | 14    |
| B) Réactivité à la décomposition.....                     | 14    |
| a) décomposition en solution .....                        | 15    |
| b) décomposition à chaud .....                            | 16    |
| C) Déplacement d'équilibre .....                          | 17    |
| D) Réactifs divers .....                                  | 19    |
| a) composé carbonylé .....                                | 19    |
| b) iodure mercurique .....                                | 19    |
| 3) <i>Solvant</i> .....                                   | 20    |
| A) Qualités propres .....                                 | 20    |
| B) Pouvoir dissolvant .....                               | 20    |
| 4) <i>Température</i> .....                               | 23    |
| III. — APPLICATIONS .....                                 | 24    |
| A) Condensation .....                                     | 24    |
| a) Préparation des alcools .....                          | 24    |
| b) Préparation des glycols .....                          | 26    |
| B) Décomposition .....                                    | 27    |
| a) décomposition des glycols .....                        | 27    |
| b) décomposition des alcools tertiaires .....             | 27    |
| C) Réactions d'échange .....                              | 30    |

|                                                                | Pages |
|----------------------------------------------------------------|-------|
| CHAPITRE II. — Préparation des composés polyacétyléniques..... | 32    |
| I. — GÉNÉRALITÉS .....                                         | 32    |
| II. — ÉTUDE DES FACTEURS .....                                 | 34    |
| 1) Nature des composés acétyléniques .....                     | 35    |
| a) composé acétylénique vrai .....                             | 35    |
| b) dérivé bromé acétylénique .....                             | 36    |
| c) choix du couple de réactifs .....                           | 36    |
| 2) Proportion de sel cuivreux .....                            | 37    |
| 3) Agent basique .....                                         | 38    |
| 4) Solvant .....                                               | 39    |
| 5) Température et temps .....                                  | 39    |
| III. — RÉSULTATS .....                                         | 40    |
| IV. — MODE OPÉRATOIRE .....                                    | 41    |
| V. — PRÉPARATION DES BROMO-I ACÉTYLÉNIQUES .....               | 41    |
| CONCLUSION .....                                               | 47    |

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Contribution à l'étude des spectres d'adsorption  
dans l'ultra-violet des composés polyacétyléniques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 juin 1957

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

JEAN SARRAILH.



